

**Entwicklung einer semiempirischen
Zustandsgleichung für fluide Stoffe und
Berechnung von Fluid-Phasengleichge-
wichten in binären Mischungen bei hohen
Drücken**

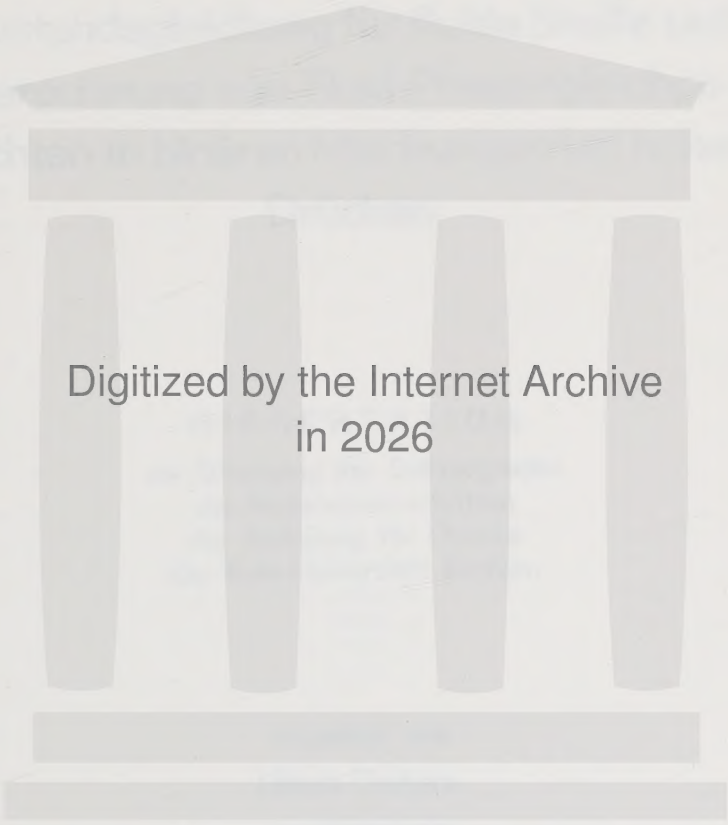
DISSERTATION

**zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum**

vorgelegt von

**Ulrich Deiters
aus Paderborn**

Bochum September 1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Entwicklung einer semiempirischen
Zustandsgleichung für fluide Stoffe und
Berechnung von Fluid-Phasengleichge-
wichten in binären Mischungen bei hohen
Drücken**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

**vorgelegt von
Ulrich Deiters
aus Paderborn**

Bochum September 1979

Entwicklung einer ...
Zustandsgleichung für ...
Bestimmung von ...
Wechsel in ...
Ordnung

...
...
...
...



...
...
...

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	V
Verzeichnis der Symbole	VII
1. Einleitung	1
1.1. Zustandsgleichungen und ihre Bedeutung	1
1.2. Anmerkungen zur Methodik und Technik	7
2. Thermodynamische Eigenschaften reiner fluider Stoffe	9
2.1. Entwicklung einer Zustandsgleichung	9
2.1.1. Die Struktur der Zustandsgleichung	9
2.1.2. Der Repulsionsterm	20
2.1.3. Der Gewichtsfaktor	30
2.1.4. Störungstheoretische Betrachtungen	37
2.1.5. Dreikörper-Wechselwirkungen	44
2.1.6. Nicht-sphärische Moleküle	48
2.1.7. Die Zustandsgleichung	57
2.2. Anwendung der Zustandsgleichung auf reine Stoffe	59
2.2.1. Der kritische Punkt	59
2.2.2. PVT-Daten	64
2.2.3. Dampfdruckkurven	69
2.2.4. Die Wärmekapazität	75

	Seite
3. Binäre Mischungen	77
3.1. Thermodynamische Funktionen binärer Mischungen	77
3.1.1. Berechnungsmethoden	77
3.1.2. Die Helmholtz-Energie	79
3.1.3. Die Mischungsregeln	81
3.1.4. Die Abschätzung der Kontaktzahl-Verhältnisse	93
3.1.5. Die Reihenentwicklung von P_{att}	95
3.2. Phasengleichgewichte in binären Mischungen	102
3.2.1. Thermodynamische Grundlagen	102
3.2.2. Anmerkungen zur Programmierung	104
3.2.3. Anwendungsbeispiele	107
4. Diskussion	131
5. Anhang	135
5.1. Harte Kugeln mit anziehendem Lennard-Jones-Potential	135
5.2. Hilfsfunktionen für die Reihenentwicklung	138
5.3. Beispiele von Computerprotokollen	140
5.3.1. Isochorenanalyse	140
5.3.2. Datenreduktion	141
5.3.3. Isothermes Siedediagramm	142
5.4. Die Konstanten der Zustandsgleichung	144
5.4.1. Die Orthonormal-Koeffizienten von Argon	144
5.4.2. Die Koeffizienten der Entwicklung von P_{att}	145
5.5. Weitere Beispiele für P-x-Diagramme	146

	Seite
5.6. Verzeichnis der Tabellen	150
5.7. Verzeichnis der Abbildungen	151
5.8. Literaturverzeichnis	154
5.8.1. Physikalische Chemie	154
5.8.2. Mathematik	160

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird mit einer semiempirischen Methode eine thermische Zustandsgleichung für fluide Phasen hergeleitet. Als Ausgangspunkt dient das Square-well-Modell des intermolekularen Paarpotentials. Die Zustandsgleichung ist vom van der Waals-Typ und besitzt drei anpaßbare Parameter (siehe S. 57 bzw. S. 101). Es zeigte sich, daß die bekannten Gleichungen für den Kompressibilitätsfaktor eines Ensembles von harten Kugeln nicht ohne weiteres in eine Zustandsgleichung für realistische Systeme übernommen werden können. Zusätzlich zu einer Korrektur wegen innerer dichteabhängiger Freiheitsgrade nach Beret und Prausnitz enthält deshalb die hier vorgestellte Zustandsgleichung noch eine Korrektur wegen "weichen" Abstoßungsverhaltens. Die Abhängigkeit des Druckes von der Dichte bei sehr hohen Temperaturen stimmt qualitativ mit störungstheoretischen Ergebnissen anderer Autoren überein. In die Zustandsgleichung ist ferner ein Korrekturterm zur Berücksichtigung von Dreikörper-Wechselwirkungen aufgenommen worden.

Die Zustandsgleichung beschreibt das PVT-Verhalten unpolarer oder schwach polarer Substanzen in einem sehr weiten Temperatur- und Druckbereich; Extrapolationen über Drücke von 1000 bar hinaus sind gut möglich. Die berechneten Dampfdrücke und orthobaren Dichten stimmen für eine Vielzahl von Stoffen, darunter auch Alkohole und langkettige Alkane, mit

den Meßwerten gut überein. Besondere Bedeutung wurde - auch im Hinblick auf die Berechnung von Phasengleichgewichten in Mischungen - der Wiedergabe von thermodynamischen Funktionen in der Nähe des kritischen Punktes beigemessen. Die Zustandsgleichung führt auf Werte für die kritischen Kompressibilitätsfaktoren im Bereich von 0,29 bis 0,21. Dadurch wird eine sehr große Zahl von Substanzen erfaßt.

Die hier vorgestellte Zustandsgleichung wurde zur Berechnung von Fluid-Phasengleichgewichten in binären Mischungen eingesetzt, und zwar im Rahmen einer "one liquid theory". In die Mischungsregel für die Wechselwirkungsenergie gehen jedoch Korrekturen wegen lokaler Konzentrationsverschiebungen und unterschiedlicher Molekülgrößen ein, die nach einem quasichemischen Modell berechnet werden. Die Gleichungssysteme zur Beschreibung von Phasengleichgewichten, die sich aus der Anwendung der Gesetze der klassischen Thermodynamik auf die Zustandsgleichung ergeben, wurden numerisch gelöst. Auf diese Weise konnten isotherme P-x-Diagramme und auch P-T-Diagramme binärer Mischungen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten berechnet werden. Besonders bei Systemen mit Mischungslücken (z.B. CF_4/Ethan), kritischer Azeotropie (z.B. $\text{Ethan}/\text{H}_2\text{S}$ oder Xe/HCl) oder Gas-Gas-Gleichgewichten (z.B. Ne/Kr) wurden Fortschritte gegenüber früheren Berechnungsmethoden erzielt.

Verzeichnis der Symbole

a	charakteristische Temperatur
A	Helmholtz-Energie
b	Kovolumen (intensiv)
$\hat{b}$	Kovolumen (extensiv)
c	Korrekturfaktor der Zahl der translatorischen Freiheitsgrade
c_o	Korrekturfaktor für "weiches" Abstoßungsverhalten
C_N	Konfigurationsintegral
$D_{ij}(c)$	Koeffizient der Entwicklung von P_{att} nach Orthogonalpolynomen bei $c = \text{const}$
f	relatives effektives freies Volumen
F_t	Dreifachsumme aus der Reihenentwicklung von P_{att}
$g(r)$	Radialverteilungsfunktion
G	Gibbs-Energie
h_i	Polynomkoeffizienten von I_o bzw. I_1
H	Enthalpie
h	Planck'sches Wirkungsquantum
I_o, I_1	störungstheoretische Integrale
J	Zahl der (1,2)-Wechselwirkungen in einer Mischung
j	wie J , auf N bezogen - in Summen: Laufvariable
k	Boltzmann-Konstante - in Summen: Laufvariable
K	nicht integrierbare Teilfunktion von P_{att}
K_i	Koeffizienten der Entwicklung von K nach Potenzen von $(c-1)$
L_i	auf das Intervall $[0;1]$ transformierte Legendre-polynome

VIII

l_{ij}	Polynomkoeffizienten der L_i
m	Molekülmasse
N	Teilchenzahl
N_A	Avogadro-Konstante
n	Molzahl
P	Druck
P_{ijk}	Koeffizient der Entwicklung der D_{ij} nach Potenzen von $(c-1)$
P_{ijk}	Koeffizient der Entwicklung von P_{att} nach Potenzen von φ , $\tilde{T}^{-1}$ und $(c-1)$
Q	Zustandssumme
q_{rot}	Rotationszustandssumme
q_{vib}	Vibrationszustandssumme
q_{rv}	Zustandssumme von Rotation und Vibration
q_{int}	Zustandssumme der von der Dichte unbeeinflussten Molekülbewegungen
q_i	Kontaktzahl-Anteil der Komponente i
r	Teilchenabstand
$\mathbf{r}_i$	Ortsvektor des Moleküls i
R	universelle Gaskonstante
s_i, s_i^*	relative Kontaktzahlen der Komponente i für gleichartige bzw. verschiedenartige Moleküle
S	Entropie
T	Temperatur
$u(r)$	Paarpotential
U	innere Energie, konfigurative Energie
$v(r)$	Mehrkörper-Anteil von $g(r)$
V	Volumen

V_f	freies Volumen
w	Breite der Potentialmulde in σ -Einheiten
x_i	Molenbruch der Komponente i
y	Gewichtsfaktor von $g_{att}(r)$
y_i	Koeffizienten von y
z	Koordinationszahl
Z	Kompressibilitätsfaktor
β	Nonrandomness-Funktion
γ	Skalierungsfaktor von I_1
ϵ	Tiefe der Potentialmulde
$\Delta\epsilon$	Energie der Dreikörper-Wechselwirkung
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
ζ, δ	anpaßbare Parameter der Kombinationsregeln für a und b
λ	Parameter für den Einfluß von Dreikörper-Wechselwirkungen
μ	Dipolmoment
μ_i	chemisches Potential der Komponente i
ξ	reduzierte Dichte, bezogen auf das Eigenvolumen der Moleküle
φ	reduzierte Dichte, bezogen auf b (kubisch dichteste Kugelpackung)
σ	Moleküldurchmesser
φ, Φ	mittlere attraktive Potentiale
Ψ	temperaturabhängige Teilfunktion von P_{att}
ω, Ω	Flächen- bzw. Raumwinkel, der bei der Bildung eines Molekülpaars beansprucht wird

Indizes:

att	auf anziehende Wechselwirkung bezogen
rep	auf abstoßende Wechselwirkung bezogen
hs	Eigenschaft harter Kugeln
$\sim$	reduzierte Größe
c	kritische Größe
s	auf das Siedegleichgewicht bezogen
l	Flüssigkeit
g	Gas
m	molare Größe
eff	Effektivwert
+	idealer Gaszustand, verschwindend kleine Dichte
' , "	Kennzeichnung von Phasen

1. Einleitung

1.1. Zustandsgleichungen und ihre Bedeutung

Die quantitative Beschreibung des Verhaltens flüssiger und gasförmiger Stoffe sowie der gegenseitigen Abhängigkeit ihrer Gleichgewichtseigenschaften voneinander sind schon seit sehr langer Zeit Anliegen der Physikalischen Chemie. Der Zusammenhang dieser Gleichgewichtseigenschaften mit gewissen "zentralen", oft nicht direkt meßbaren Größen wie der Entropie oder der Helmholtz-Energie ist seit dem Ende des letzten Jahrhunderts bekannt, besonders durch die Arbeiten von Gibbs und Carathéodory. Um aber irgendwelche quantitativen Aussagen über reale Systeme machen zu können, müssen außer den thermodynamischen Gesetzen noch gewisse Stoffeigenschaften bekannt sein.

Diese stoffspezifischen Informationen können im einfachsten Fall durch eine Tabelle mit Meßdaten gegeben sein. Weil weiterführende thermodynamische Rechnungen gewöhnlich Integrationen und Differentiationen notwendig machen, ist es sinnvoller, Funktionen anstelle von Tabellen zu verwenden. Als besonders geeignet haben sich hierfür die Funktionen $U_m = U_m(V_m, T)$ und $P = P(V_m, T)$ herausgestellt, weil sie einerseits experimentell gut zugänglich sind, andererseits aber den "zentralen" Größen nahe stehen, so daß es relativ leicht ist, von der Volumen- und Temperaturabhängigkeit der

inneren Energie oder des Druckes auf andere Eigenschaften einer Substanz zu schließen. Was nun aber fluide Phasen betrifft, so liegen für die Aufstellung von $U_m = U_m(V_m, T)$, die sog. kalorische Zustandsgleichung, weitaus weniger experimentelle Daten vor als für die Aufstellung der thermischen Zustandsgleichung $P = P(V_m, T)$. Es soll deshalb im folgenden nur von der thermischen Zustandsgleichung die Rede sein.

Es lassen sich nun drei Arten von thermischen Zustandsgleichungen unterscheiden, nämlich empirische, theoretische und semiempirische Gleichungen.

Empirische Gleichungen, z.B. die Benedict-Webb-Rubin-Gleichung oder die in den IUPAC-Tabellenwerken (21, 22, 23) benutzten Zustandsgleichungen, zeichnen sich zwar durch eine hohe Genauigkeit aus, benötigen dafür aber eine sehr große Zahl von stoffspezifischen Parametern, die gewöhnlich keine physikalische Bedeutung haben. Diese Gleichungen sind meist nur auf eine sehr eng umgrenzte Anzahl von Substanzen anwendbar, so daß sie sich nicht zur Behandlung von Mischsystemen eignen, und eine Extrapolation dieser Gleichungen auf Temperaturen und Dichten außerhalb des Bereichs, für den diese stoffabhängigen Parameter bestimmt wurden, ist im allgemeinen nicht zu empfehlen. Typische Vertreter dieser Klasse sind z.B. die Gleichungen von Jacobsen und Stewart für Stickstoff (68), von Goodwin und Prydz für Methan (69)

und von Twu, Lee und Starling für Argon (65). Eine Sonderstellung nehmen in diesem Zusammenhang "corresponding states"- und "generalized charts"- Verfahren ein (81, 66, 67). Hierbei wird angenommen, daß man die Zustandsgleichung (und andere Funktionen) einer Substanz dadurch gewinnen kann, daß man die Argumente der Zustandsgleichung eines Referenzsystems in geeigneter Weise skaliert. Bei Verwendung einer solchen Zustandsgleichung genügen wenige stoffspezifische Parameter, doch muß dieser Vorteil mit einem Verlust an Genauigkeit bezahlt werden, da das Theorem der übereinstimmenden Zustände nicht exakt gilt.

Theoretische Zustandsgleichungen haben gewöhnlich nur wenige Parameter, und diese besitzen eine physikalische Bedeutung, z.B. Moleküldurchmesser, Attraktionspotentialtiefe oder Dipolmoment. Daher ist es möglich, die Werte dieser Parameter mit Meßergebnissen zu vergleichen, die unabhängig von thermodynamischen Betrachtungen gewonnen wurden, wie z.B. im Falle der Bestimmung des Moleküldurchmessers durch Röntgenbeugung. Bei diesen theoretischen Zustandsgleichungen ist die Übertragbarkeit auf andere Substanzen und ihre Extrapolationsfähigkeit weitgehend sichergestellt. Allerdings ist das Aufstellen einer solchen Gleichung gewöhnlich mit sehr großem Aufwand verbunden. Dies wird schon allein aus der Zahl der Publikationen ersichtlich, die - angefangen mit Kirkwood und Zwanzig über Percus und Yevick, Thiele, Verlet, Reiss bis hin zu Baxter und

Throop - sich mit den Eigenschaften eines Systems von harten Kugeln beschäftigt haben. Nicht weniger aufwendig, wenn auch in einem anderen Sinne, ist das Aufstellen einer Zustandsgleichung durch Computersimulation, d.h. durch Monte-Carlo-Rechnungen oder Molekulardynamik. Auch wenn heute für eine Vielzahl von intermolekularen Potentialen (harte Kugeln, Square-well, Lennard-Jones, Kihara, Doppelkugeln (72) und "klebrige" harte Kugeln (71)) Rechnungen vorliegen, so vergeht oft noch eine lange Zeit, bis die Ergebnisse dieser Rechnungen als Reihenentwicklungen oder Padé-Approximationen vorliegen und sich dadurch der mathematische oder numerische Aufwand weiterführender Rechnungen in vertretbaren Grenzen halten läßt.

Selbst dann aber bleibt ein grundsätzliches Problem bestehen: Reale Moleküle haben oft sehr komplizierte intermolekulare Potentiale, und auch wenn das oft zitierte Lennard-Jones-12/6-Potential in einigen Fällen der Wirklichkeit recht nahe kommt, so bleibt es doch nur eine Näherung und ist qualitativ nicht besser als z.B. ein Square-well-Potential. Der tatsächliche Verlauf der Potentialfunktionen ist zur Zeit nur für sehr wenige Moleküle vermessen worden. Für die Beschreibung realer Systeme ist es daher sinnvoll, mit einem einfachen intermolekularen Potential nur gewisse Grundzüge der Zustandsgleichung festzulegen und die fehlenden Details nicht auf theoretischem Wege, sondern durch Auswerten von experimentellem Datenmaterial zu gewinnen.

Dadurch werden die Vorteile der empirischen Gleichungen (Genauigkeit, numerische Handhabungsmöglichkeit) mit denen der theoretischen verbunden. Eine solche semiempirische Zustandsgleichung soll auch in dieser Arbeit vorgestellt werden, wobei als Grundlage ein kastenförmiges intermolekulares Potential, das sog. Square-well-Potential dient (Abb. 1).

Es soll untersucht werden, wie weit sich mit diesem Konzept das PVT-Verhalten, die Dampfdruckkurve, der kritische Punkt und weitere Gleichgewichtseigenschaften von Fluiden behandeln lassen, wobei besonderes Augenmerk auf Substanzen mit nicht sphärischen oder schwach polaren Molekülen gerichtet werden soll.

Über Zustandsgleichungen gewinnt man auch eine Möglichkeit, Phasengleichgewichte in Mischungen vorauszusagen. Nachdem van der Waals und Kohnstamm schon am Anfang dieses Jahrhunderts die thermodynamischen Grundlagen hierfür formuliert hatten, gelang 1968 van Konynenburg eine vollständige Behandlung der Fluid-Phasengleichgewichte in binären Mischungen auf der Grundlage der van der Waals-Gleichung (82). In der Zwischenzeit sind auch einige andere Zustandsgleichungen auf diesem Gebiet zum Einsatz gekommen, so z.B. die Gleichung von Redlich und Kwong (83, 85-88) oder ihre Weiterentwicklungen nach Soave oder Peng und Robinson. Die in dieser Arbeit vorgestellte Zustandsgleichung soll eben-

falls auf das Phasenverhalten binärer Mischungen angewandt werden, wobei dem Verhalten bei erhöhten Drücken besonderes Interesse gelten soll. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß in den meisten Publikationen, die nach einem "one liquid model" vorgehen, relativ einfache Mischungsregeln für die Potentialparameter benutzt werden. Es soll im folgenden diskutiert werden, welchen Einfluß lokale Konzentrationsverschiebungen (Nonrandomness) auf das Phasenverhalten haben.

Für die Auslegung von industriellen Apparaturen sowie für die chemische Trenntechnik ist eine genaue Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften aller beteiligten Substanzen unerlässlich. Zustandsgleichungen eröffnen Möglichkeiten, Meßdaten zu korrelieren und auf Konsistenz zu prüfen; sie erlauben es, Daten zu inter- und extrapolieren, wenn eine Messung zu aufwendig oder technisch unmöglich ist. Betrachtet man allein den Zeitaufwand für die vollständige experimentelle Erfassung eines fluiden Mehrkomponentensystems, so kann es vorteilhafter sein, die benötigten Daten mit Hilfe einer semiempirischen Zustandsgleichung maschinell zu berechnen.

Nicht zuletzt soll diese Arbeit einen Beitrag zur Programmiertechnik thermodynamischer Probleme leisten.

1.2. Anmerkungen zur Methodik und Technik

Bei allen folgenden Betrachtungen wird das Kontinuitätsprinzip der klassischen Thermodynamik angewandt: Flüssige und gasförmige Phasen sollen mit derselben Zustandsgleichung beschrieben werden, und es soll erlaubt sein, die Zustandsgleichung in den Zweiphasenbereich einer reinen Substanz hinein fortzusetzen. Zustandsänderungen, bei denen eine Phasengrenzlinie (Dampfdruckkurve) überschritten wird, wenn sie auf einem direkten Weg erfolgen, lassen sich immer auch so führen, daß kein Phasenübergang stattfindet, indem man einen Weg durch das überkritische Gebiet wählt. Dieses Kontinuitätsprinzip schließt die Behandlung fester Phasen aus. Eine der sehr seltenen Zustandsgleichungen, die gasförmige, flüssige und feste Phasen zugleich beschreiben kann, nämlich die Gleichung von Seibold (73), ermöglicht dies, indem eine Konstante auf einen hohen oder niedrigen Wert gesetzt wird, je nachdem ob fluide oder feste Phasen betrachtet werden. Dadurch wird natürlich eine künstliche Diskontinuität in diese Zustandsgleichung eingeführt.

Es hat sich herausgestellt, daß analytische Zustandsgleichungen die Umgebung des kritischen Punktes prinzipiell nicht korrekt wiedergeben können. Jedoch wirken sich die Abweichungen der kritischen Exponenten von den durch die klassische Thermodynamik vorausgesagten Werten nur in einem sehr kleinen Dichte- und Temperaturbereich aus. Dieses

Problem soll deshalb in dieser Arbeit außer Acht gelassen werden; es werden im Gegenteil sehr große Dichte- und Temperaturintervalle betrachtet, in denen dann die klassischen thermodynamischen Gesetze mit genügender Genauigkeit gelten, und deshalb ist es sinnvoll, eine analytische Zustandsgleichung zu entwickeln.

Alle numerischen Berechnungen wurden am Rechenzentrum der Ruhr-Universität vorgenommen, und zwar mit dem Computersystem TR 440 von AEG-Telefunken. Als Programmiersprachen wurden je nach Problemstellung ALGOL 60, FORTRAN IV und TAS (Assemblersprache) verwendet.

2. Thermodynamische Eigenschaften reiner fluider Stoffe

2.1. Entwicklung einer Zustandsgleichung

2.1.1. Die Struktur der Zustandsgleichung

Alle thermodynamischen Gleichgewichtseigenschaften eines idealen Gases, das aus mehratomigen Molekülen besteht, lassen sich im Prinzip aus seiner Zustandssumme herleiten, welche man wie folgt ansetzen kann (1):

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h} \right)^{3N} V^N q_{\text{rot}}^N q_{\text{vib}}^N \quad (2-1)$$

Hier bedeutet m die Masse eines Moleküls, V das Gesamtvolumen des Systems von N Teilchen, q_{rot} und q_{vib} die Zustandssummen-Anteile, die auf Rotation bzw. Schwingungen zurückzuführen sind. Elektronische Anregungen und Zustandsänderungen von Atomkernen sollen im folgenden vernachlässigt werden. Allerdings kann q_{rot} durch eine Kopplung von Kernspin und Rotation beeinflusst werden. Außerdem verursachen Zentrifugal- und Corioliskräfte eine Kopplung von Rotation und Schwingungen; vor allem bei größeren Molekülen tritt auch noch der Fall der behinderten Rotation von Molekülteilen um Bindungen ein, so daß Rotation und Schwingungen nicht mehr ohne weiteres separierbar sind. Aus diesen Gründen ist die Aufstellung der Zustandsgleichung selbst für ein ideales Gas in den meisten Fällen mit außerordentlich

großer Mühe verbunden. Nun sind q_{rot} und q_{vib} für ein ideales Gas nicht von V abhängig. Da der Druck P durch die folgende Beziehung gegeben wird:

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (2-2)$$

ergibt sich, daß q_{rot} und q_{vib} keinen Einfluß auf P haben. Dies gilt nicht mehr bei höheren Dichten. Trotzdem soll dieser Effekt zunächst einmal außer Acht gelassen werden, weil sich die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle bei höheren Dichten sehr viel deutlicher beim translatorischen Anteil von Q zeigt. Im allgemeinen Fall hätte man in (2-1) den Faktor V^N durch das Konfigurationsintegral C_N zu ersetzen (1),

$$C_N = \int \dots \int_V \exp \left(- \frac{U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT} \right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2-3)$$

wobei $\mathbf{r}_i$ den Ortsvektor des Teilchens i und U die potentielle Energie des Systems in der durch alle $\mathbf{r}_i$ definierten Anordnung bedeuten.

Es ist nun üblich, U aus Paar-Wechselwirkungspotentialen zusammenzusetzen. Der Zeitmittelwert der Struktur des N -Teilchen-Systems wird durch die Radialverteilungsfunktion $g(r)$ beschrieben. Da jedes Molekül die Bewegungen der anderen Moleküle beeinflusst, sind in der Nähe eines Moleküls Abweichungen der lokalen Teilchendichte vom Mittelwert $\frac{N}{V}$

zu erwarten. Die Zahl der Moleküle, deren Abstand von einem vorgegebenen Molekül zwischen r und $r+dr$ liegt, ist

$$dN = \frac{N}{V} 4\pi r^2 g(r) dr \quad . \quad (2-4a)$$

Eine äquivalente Definition läßt sich mit Hilfe von (2-3) formulieren (1, S. 313; 6):

$$g(r) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{V^2}{C_N^2} \int \dots \int_V \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dx_3 \dots dx_N \quad (2-4b)$$

mit der Nebenbedingung $\frac{N}{V} = \text{const}$

Ist $u(r)$ die Paarpotentialfunktion, so ergibt sich durch Anwendung von (2-4a) auf das Virialtheorem (2, S. 134):

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{2N^2}{3V^2} \pi \int_0^\infty r^3 \frac{du(r)}{dr} g(r) dr \quad (2-5)$$

Für $u(r)$ soll nun ein Square-well-Potential verwendet werden, wie es in Abb. 1 dargestellt ist.

Die Definition von $u(r)$ lautet:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{wenn } r < \sigma \\ -\epsilon & \text{wenn } \sigma \leq r \leq \sigma\omega \\ 0 & \text{wenn } r > \sigma\omega \end{cases} \quad (2-6)$$

Entsprechend Abb. 1 kann man sich $u(r)$ aus einem repulsiven und einem attraktiven Anteil zusammengesetzt denken:

$$u(r) = u_{\text{rep}}(r) + u_{\text{att}}(r) \quad (2-7)$$

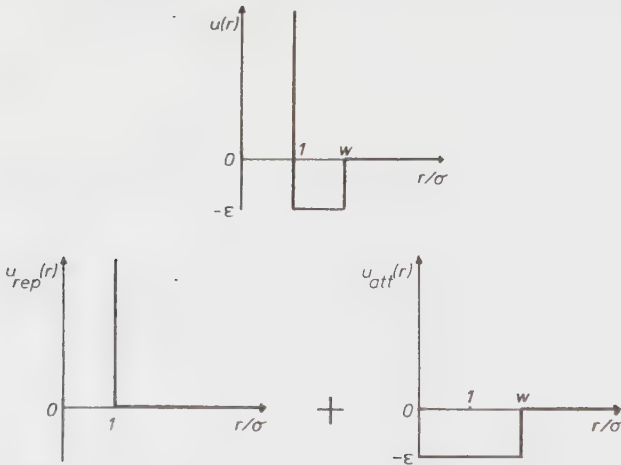


Abb. 1: Definition des Square-well-Potentials

Zerlegung des Potentials in einen repulsiven und einen attraktiven Anteil

$g(r)$ in (2- 5) hängt natürlich auch von der Dichte und von der Temperatur ab. Zwar läßt sich die Radialverteilungsfunktion - wenn auch mit großem Aufwand - durch Computersimulation (3, 4) oder analytisch mittels der Ornstein-Zernike-Gleichung (5,6,7,8,9,10) erhalten, doch soll hier aus den eingangs dargelegten Gründen eine semiempirische Methode verwendet werden:

Die Radialverteilungsfunktion eines Systems von Square-well-Molekülen sei durch folgende Näherungsformel gegeben:

$$g(r, \rho, T) = g_{hs}(r, \rho) g_{att}(r, T)^y \quad (2-8)$$

Hier bezeichnet g_{hs} die Radialverteilungsfunktion eines Systems harter Kugeln bei der Dichte ρ oder eines Systems von Square-well-Teilchen bei unendlich hoher Temperatur. g_{att} ist die entsprechende Funktion für Teilchen mit dem intermolekularen Potential u_{att} , d.h. punktförmige Teilchen, die einander anziehen, bei sehr geringer Dichte, aber beliebiger Temperatur. Da in diesem Fall keine Einwirkungen anderer Moleküle zu berücksichtigen sind, wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Moleküls, bezogen auf ein Zentralmolekül, durch einen Boltzmann-Faktor wiedergegeben (1, 2):

$$g_{att}(r, T) = \exp\left(-\frac{u_{att}(r)}{kT}\right) \quad (2-9)$$

Der Exponent y in (2-8) ist ein Gewichtungsfaktor. Um die Unstetigkeitsstelle von g_{hs} bei $r = \sigma$ mathematisch handhabbar zu machen, soll ferner gelten (11):

$$g_{hs}(r, \rho) = v_{hs}(r, \rho) \exp\left(-\frac{u_{rep}(r)}{kT}\right) \quad (2-10)$$

Aus (2-8), (2-9) und (2-10) erhält man dann

$$g(r, \rho, T) = v_{hs}(r, \rho) \exp\left(-\frac{u_{rep} + y u_{att}}{kT}\right) \quad (2-11)$$

Mit dieser Radialverteilungsfunktion ergibt sich für den

Druck aus der Gleichung (2- 5):

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{2}{3} \pi \frac{N^2}{V^2} \left[\int_0^{\frac{w+1}{2} \sigma} r^3 \frac{du(r)}{dr} v_{hs}(r, \rho) \cdot \exp \left(- \frac{u_{rep} + y u_{att}}{kT} \right) dr + \int_{\frac{w+1}{2} \sigma}^{\infty} r^3 \frac{du(r)}{kT} v_{hs}(r, \rho) \exp \left(- \frac{u_{rep} + y u_{att}}{kT} \right) dr \right] \quad (2-12)$$

Jedes Integral bezieht sich auf eine Sprungstelle in $u(r)$.

Durch Wechseln der Integrationsvariablen gelangt man zu

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{2}{3} \pi \frac{N^2}{V^2} \left[\sigma^3 v_{hs}(\sigma, \rho) \int_{\infty}^0 \exp \left(- \frac{u_{rep} - y \varepsilon}{kT} \right) du_{rep} + w^3 \sigma^3 v_{hs}(w\sigma, \rho) \int_{-\varepsilon}^0 \exp \left(- \frac{y u_{att}}{kT} \right) du_{att} \right] \quad (2-13)$$

und nach Ausführung der Integration zu

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{2}{3} \pi \frac{N^2}{V^2} \sigma^3 (-kT) \left[v_{hs}(\sigma, \rho) \exp\left(\frac{y\varepsilon}{kT}\right) + w^3 v_{hs}(w\sigma, \rho) \frac{1}{y} (1 - \exp\left(\frac{y\varepsilon}{kT}\right)) \right] . \quad (2-14)$$

Abgesehen von der Näherungslösung für $g(r)$, die durch (2- 8) in die Gleichungen (2-11) bis (2-14) eingebracht wird,

stimmt (2-14) mit den Ergebnissen von Young und Rice (12) oder von Schrodtt und Luks (9) überein.

Zur Vereinfachung werden folgende Abkürzungen eingeführt:

Molvolumen einer dichtesten Kugelpackung $b = N_A \frac{\sigma^3}{\sqrt{2}}$

reduzierte Dichte $\rho = b/V_m$

charakteristische Temperatur $a = \epsilon/k$

reduzierte Temperatur $T^* = T/a = kT/\epsilon$

Mit diesen Abkürzungen erhält man aus (2-14)

$$P = \frac{RT}{b} \rho - \frac{2}{3} \pi \sqrt{2} \frac{1}{b} (-RT) \left[-\left(\frac{w^3}{y} v_{hs}(w\sigma, \rho) - v_{hs}(\sigma, \rho)\right) \cdot \left(\exp\left(\frac{y}{T^*}\right) - 1\right) + v_{hs}(\sigma, \rho) \right] \quad (2-15)$$

oder auch

$$P = \frac{RT}{b} \rho \left[1 + \frac{2}{3} \pi \sqrt{2} \rho v_{hs}(\sigma, \rho) \right] - \frac{Ra}{b} \rho^2 \frac{T^*}{y} \left(\exp\left(\frac{y}{T^*}\right) - 1 \right) \cdot \frac{2}{3} \pi \sqrt{2} (w^3 v_{hs}(w\sigma, \rho) - y v_{hs}(\sigma, \rho)) \quad (2-16)$$

Der Term in den eckigen Klammern ist identisch mit dem Ausdruck, den Reiss und Frisch (13) als Kompressibilitätsfaktor für ein System harter Kugeln angeben; er soll daher mit $Z_{hs}(\rho)$ bezeichnet werden. Definiert man außerdem

$$I_1(\rho) = \frac{2}{3} \pi \sqrt{2} (w^3 v_{hs}(w\sigma, \rho) - y v_{hs}(\sigma, \rho)) \quad (2-17)$$

so folgt schließlich

$$P = \frac{RT}{b} \rho Z_{hs}(\rho) - \frac{Ra}{b} \rho^2 \frac{\tilde{v}}{y} (\exp(\frac{y}{\tilde{v}}) - 1) I_1(\rho) \quad (2-18)$$

$$P = P_{rep} + P_{att}$$

Das bedeutet, daß diese Zustandsgleichung in zwei Teile zerfällt, von denen der erste die Eigenschaften harter Kugeln beschreibt und nur der zweite das anziehende Paarpotential berücksichtigt. Die Gleichung (2-18) leistet zweierlei: Erstens bewirkt sie die Vergleichbarkeit der Zustandsgleichung und aller ihrer Teile mit Zustandsgleichungen vom van der Waals-Typ und mit störungstheoretischen Ansätzen, auf die später noch einzugehen sein wird. Zweitens sind die unbestimmten Funktionen in (2-18) - Z_{hs} , y und I_1 - nicht von der Temperatur, sondern nur noch von der Dichte abhängig. Die Folgerungen, die sich hieraus ergeben, sollen in den nächsten Kapiteln diskutiert werden.

Zur Erläuterung der oben beschriebenen Ableitungen, insbesondere der Gleichung (2-8), zeigt Abb. 2 Radialverteilungsfunktionen für ein System von Square-well-Molekülen, wie sie den Veröffentlichungen von Tago (6) und Smith (10) entnommen werden können, im Vergleich zu (2-8). Die Radialverteilungsfunktion harter Kugeln, die in (2-8) eingeht, wurde den Tabellen von Throop und Bearman (14) entnommen. Wie aus (2-16) hervorgeht, sind für die Zustandsgleichung

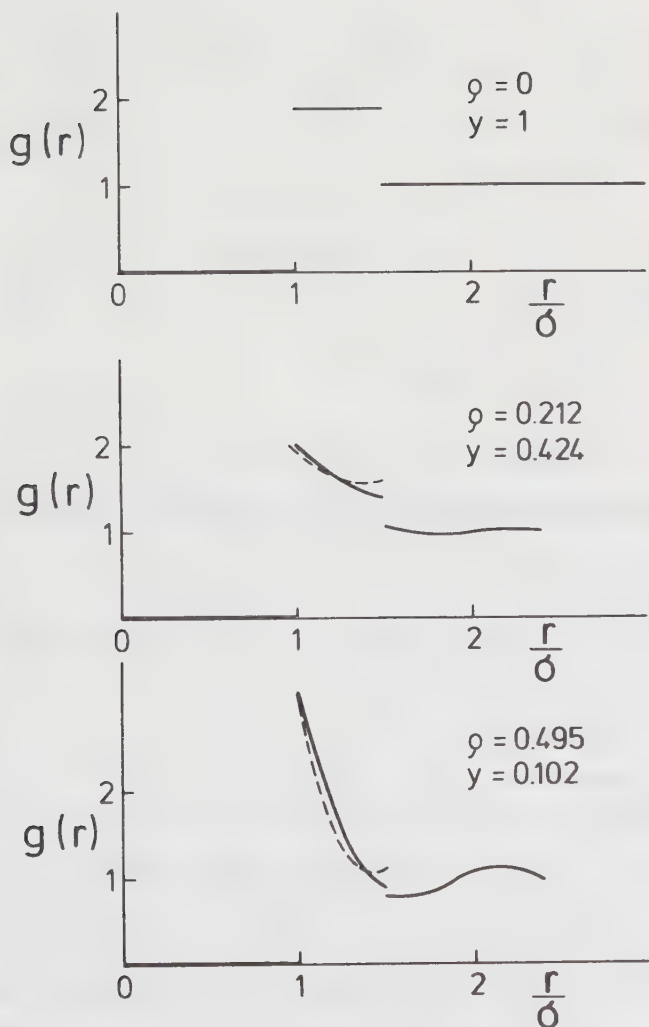


Abb. 2: Radialverteilungsfunktionen für Square-well-Moleküle

$w = 1,5$ $\tilde{T} = 1,538$

— Gleichung (2- 8) --- Percus-Yevick-Lsg. (Tago)

nur die Werte der Radialverteilungsfunktion an den Stellen $r = \sigma$ und $r = w\sigma$ von Bedeutung, so daß die Übereinstimmung zwischen der "echten" und der mit (2- 8) angenäherten Radialverteilungsfunktion befriedigend ist.

Abb. 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Attraktions-terms P_{att} nämlich die Funktion

$$\Psi(T) = \frac{\tilde{T}}{y} \left(\exp\left(\frac{y}{\tilde{T}}\right) - 1 \right)$$

für verschiedene Parameter y . Zum Vergleich sind auch die Temperaturabhängigkeiten anderer Zustandsgleichungen dargestellt. Die Funktion für harte Kugeln mit einem anziehenden Lennard-Jones-12/6-Potential (Ableitung und Wertetabelle im Anhang) verläuft ähnlich wie die für Square-well-Moleküle, d.h. sie hat eine Polstelle für $\tilde{T} = 0$ und verläuft dann monoton fallend gegen 1, den Grenzwert für unendlich hohe Temperaturen. P_{att} in der van der Waals-Gleichung ist dagegen überhaupt nicht temperaturabhängig; in der Redlich-Kwong-Gleichung (15) folgt P_{att} einem Wurzelgesetz und hat deshalb nicht den richtigen Grenzwert für hohe Temperaturen. Dies ist einer der Gründe, warum die Redlich-Kwong-Gleichung nicht über große Temperaturbereiche angewendet werden kann. Selbst in einigen ihrer Nachfolger, z.B. der Redlich-Kwong-Soave-Gleichung (16), der Simonet-Behar-Gleichung (17) oder den Zustandsgleichungen von Fuller (18), Horvath (19) oder Peng und Robinson (20), verschwindet P_{att} bei

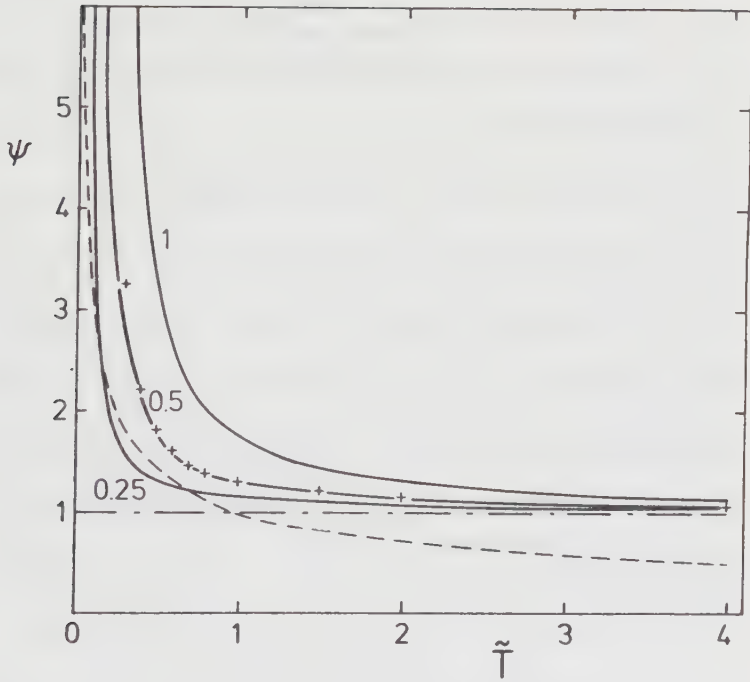


Abb. 3: Die Temperaturabhängigkeit von P_{att}

— Square well, entspr. (2-18), Parameter: γ

+++ Lennard-Jones-12/6 mit harter Abstoßung, $\varphi = 0$

--- Redlich-Kwong-Zustandsgleichung

-.- van der Waals-Zustandsgleichung

hohen Temperaturen oder beginnt gar zuzunehmen. Daher sind alle diese Gleichungen nur bedingt zur Extrapolation nach hohen Temperaturen geeignet.

Das Lennard-Jones-Potential, welches "realistischer" als das Square-well-Potential ist, führt zu einer Temperaturabhängigkeit, die über einen weiten Bereich von Gleichung (2-18) wiedergegeben werden kann. Somit eignen sich Square-well Potentiale trotz ihrer unnatürlichen Form zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften realer Stoffe. Auf Einschränkungen und systematische Fehler, die durch die Verwendung des Square-well-Potentials verursacht werden, soll in der Diskussion am Ende dieser Arbeit noch eingegangen werden.

2.1.2. Der Repulsions-term

Um die Dichteabhängigkeit der Zustandsgleichung (2-18) zu erhalten, müssen die Funktionen Z_{hs} , y und I_1 bestimmt werden. Der Zusammenhang von (2-18) mit meßbaren Größen wird deutlicher in der folgenden Schreibweise:

$$P = \frac{RT}{V_m} Z_{hs}(\rho) - \frac{R}{V_m^2} abI_1(\rho) \frac{T}{y a} (\exp(\frac{y a}{T}) - 1) \quad (2-19)$$

Es ist möglich, die Größen Z_{hs} , $y a$ und abI_1 für eine bestimmte Dichte durch Anpassung von (2-19) an eine experi-

mentell erhaltene Isochore zu ermitteln. Zur Erläuterung sind einige Isochoren von Argon (21) in Abb. 4 dargestellt. Alle Isochoren beginnen mit einer deutlichen Krümmung an der Dampfdruckkurve; bei höheren Temperaturen verlaufen sie nahezu linear mit T . Aus (2-19) und Abb. 3 ist ersichtlich, daß der zweite Term dann nämlich konstant wird, wodurch (2-19) zu einer linearen Gleichung in T entartet. Somit könnte Z_{hs} allein aus dem Grenzwert der Steigung einer Isochoren ermittelt werden. Weil P_{att} nicht verschwinden kann, ist immer $P < P_{rep}$, und lineare Extrapolationen von Isochoren nach niedrigen Temperaturen verlaufen immer unterhalb des Ursprungs (Abb. 4).

Um Z_{hs} als Funktion der Dichte zu erhalten, wurden für einige Substanzen Anpassungen von (2-19) an Isochoren-Meßwerte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Abb. 5 zeigt die Ergebnisse für Argon, Kohlendioxid und Ethen. Die Meßwerte für diese Substanzen wurden IUPAC-Veröffentlichungen entnommen (21, 22, 23). In diesem Zusammenhang sind nur die Abweichungen vom Verhalten eines idealen Gases wichtig; daher ist in Abb. 5 statt Z_{hs} die Größe $(Z_{hs}-1)V_m$ gegen die Dichte $1/V_m$ aufgetragen, die im folgenden als "Repulsion" bezeichnet werden soll. Gemäß (2-16) ist Z_{hs} eine Eigenschaft eines Systems von harten Kugeln. Es liegt also nahe, für Z_{hs} eine Näherungsfunktion aus der Literatur zu übernehmen. Hier sind besonders die Gleichungen von Carnahan und Starling (24) und von Hall (25)

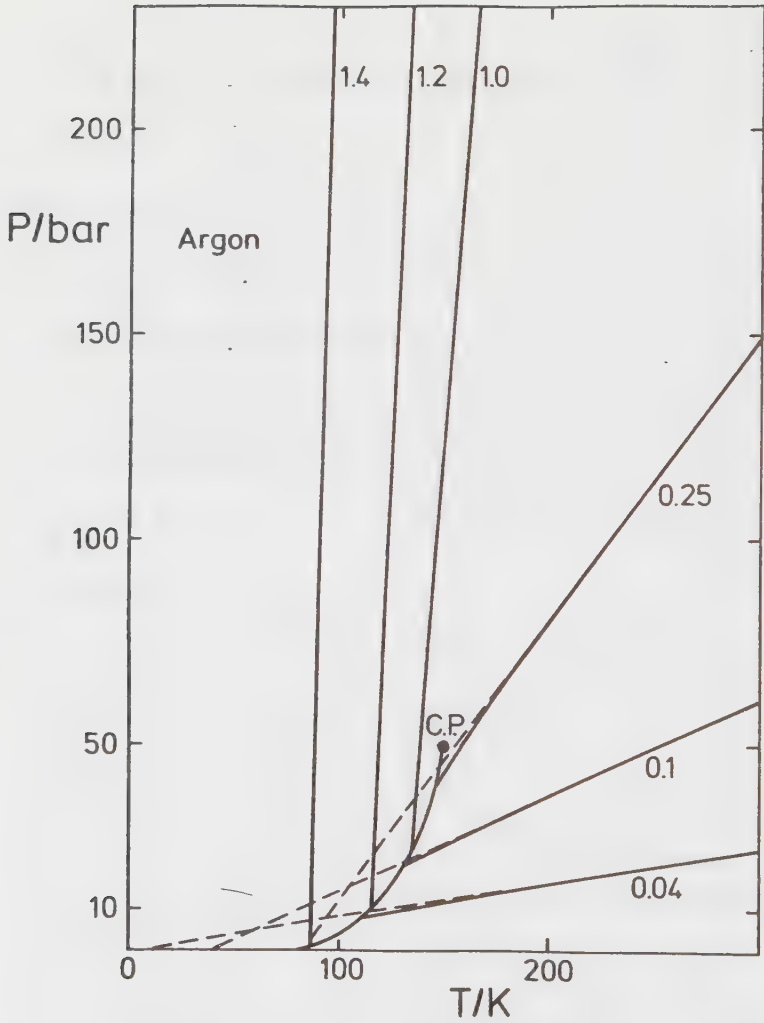


Abb. 4: Experimentell bestimmte Isochoren von Argon
Parameter: Dichte in g cm^{-3}

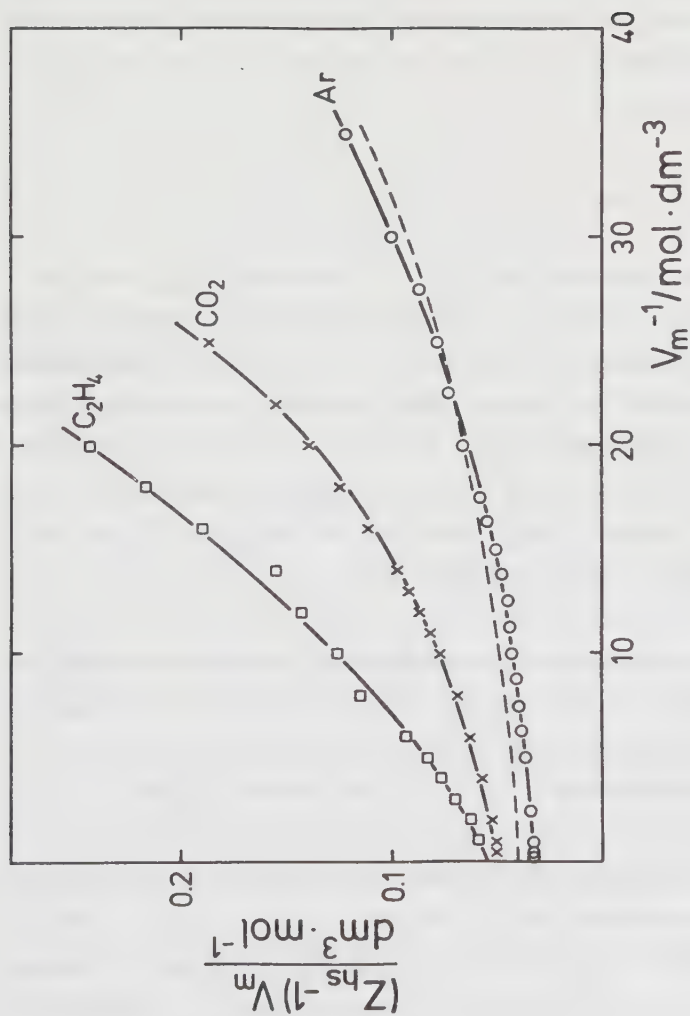


Abb. 5: Die Repulsion als Funktion der Dichte; Punkte: Isochorenanalyse, --- Carnahan-Starling-Gl., — Gleichung (2-26b)

zu erwähnen. Letztere verwendet ein Polynom sechsten Grades in der Dichte, stimmt aber bei nicht allzu hohen Dichten weitgehend mit der Carnahan-Starling-Gleichung überein.

Diese lautet:

$$Z_{hs} = 1 + \xi \frac{4-2\xi}{(1-\xi)^3} \quad \text{mit} \quad \xi = \frac{\pi}{6} \sqrt{2} \rho \approx 0,74048 \rho \quad (2-20)$$

Diese Gleichung gibt aber die beobachteten Z_{hs} nicht befriedigend wieder. Die gestrichelte Linie in Abb. 5 stellt die bestmögliche Anpassung von (2-20) an die experimentellen Werte dar. Für die anderen Substanzen ergeben sich ähnlich große Abweichungen zwischen (2-20) und den Meßwerten. Diese sind auf zwei Ursachen zurückzuführen: Es sind nicht alle Moleküle kugelförmig, und es gibt keine "harte" Abstoßung zwischen den Molekülen.

Wie schon in 2.1.1. erwähnt wurde, sind die Rotations- und Schwingungs-Zustandssummen von mehratomigen Molekülen in einem gewissen Maße dichteabhängig und tragen daher zur Zustandsgleichung bei. Dies ist dadurch zu erklären, daß bei höheren Dichten langgestreckte Moleküle nicht mehr rotieren können, ohne sich zu behindern. Im Infrarot- oder Ramanspektrum führt dieser Effekt zu einer Linienverbreiterung (83). Nach einem Vorschlag von Prigogine (16) können die inneren Freiheitsgrade eines Moleküls in dichteabhängige und dichteunabhängige Freiheitsgrade unterteilt werden, wobei jene als zusätzliche translatorische Freiheitsgrade

zu behandeln sind. Die Gesamtzahl der effektiv dichteabhängigen Freiheitsgrade wird als $3c$ bezeichnet; für einatomige Fluide, die ja nicht über Rotations- und Schwingungs-Freiheitsgrade verfügen, gilt $c = 1$. Als Verallgemeinerung von (2-1) für nichtideale Gase schlug Hill (1) vor:

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \right)^{3N} V_f^N q_{rv}^N \exp\left(-\frac{\Phi}{2kT}\right)^N \quad (2-21)$$

Hier bedeuten V_f das freie Volumen, q_{rv} die Rotations-Schwingungs-Zustandssumme eines Teilchens und Φ das intermolekulare Potential. Für q_{rv} setzten Beret und Prausnitz ein (27)

$$q_{rv} = q_{int} \left(\frac{V_f}{V} \right)^{c-1} \quad (2-22)$$

Mit q_{int} sind hier die dichteunabhängigen Anteile von q_{rv} bezeichnet. Folgende Größe soll als das effektive relative freie Volumen definiert werden:

$$f = \left(\frac{V_f}{V} \right)^c \quad (2-23)$$

Aus (2-21), (2-22) und (2-23) erhält man schließlich

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \right)^{3N} V^N f^N q_{int}^N \exp\left(-\frac{\Phi}{2kT}\right)^N \quad (2-24)$$

q_{int} trägt zum Druck nichts bei; der Exponentialterm ist für P_{att} verantwortlich und wird in den folgenden Kapiteln

untersucht werden. Setzt man für V_f das freie Volumen eines Systems von harten Kugeln gemäß der Carnahan-Starling-Gleichung ein (28), so erhält man

$$f = \exp \left(c \frac{3\xi^2 - 4\xi}{(1-\xi)^2} \right) \quad (2-25a)$$

$$Z_{hs} = 1 + c \frac{4\xi - 2\xi^2}{(1-\xi)^3} . \quad (2-26a)$$

Dies ist das Ergebnis von Beret und Prausnitz (27). Eine andere Möglichkeit, Abweichungen von der Kugelform der Moleküle zu berücksichtigen, besteht darin, für Z_{hs} die Funktionen von Rigby (29, 30) oder Boublik (31, 32) für konvexe harte Körper einzusetzen. Im Sonderfall der harten Kugeln ergeben diese Funktionen wieder die Gleichungen von Carnahan und Starling bzw. die von Percus und Yevick (33, 34, 35); für stabförmige Moleküle liefern sie gerade wie (2-26a) größere Werte für Z_{hs} . Allerdings darf man nicht davon ausgehen, daß alle Moleküle konvex sind. Außerdem können diese Gleichungen für Argon keine bessere Übereinstimmung mit den aus der Isochorenanalyse erhaltenen Z_{hs} -Werten erzielen als die Carnahan-Starling-Gleichung bzw. die Percus-Yevick-Gleichung, weil sie für $c = 1$ in diese übergehen.

Diese Schwäche ist natürlich auch in (2-26a) enthalten. Um die experimentellen Werte für Z_{hs} trotzdem zufriedenstellend

wiedergeben zu können, soll daher der Korrekturfaktor c_0 eingeführt werden:

$$f = \exp \left(c c_0 \frac{3\xi^2 - 4\xi}{(1-\xi)^2} \right) \quad (2-25b)$$

$$Z_{hs} = 1 + c c_0 \frac{4\xi - 2\xi^2}{(1-\xi)^3} \quad (2-26b)$$

Die durchgezogenen Linien in Abb. 5 wurden mit $c_0 = 0,6887$ berechnet. Dieser Wert wurde aus einer Anpassung von (2-26b) bzw. (2-19) an Argon-Isochoren erhalten. Die Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Repulsionswerten ist recht gut. Im Anhang befindet sich ein Schnelldrucker-Protokoll zu einer Isochorenanalyse. Die gemessenen Werte werden von (2-19) außerordentlich genau wiedergegeben; die Abweichungen erreichen stellenweise die Größenordnung der Meßungenauigkeit.

Isochorenanalysen wurden auch für weitere Substanzen, z.B. Wasser, Ethan, Propan und Pentan durchgeführt. Die Meßdaten wurden verschiedenen Tabellenwerken entnommen (23, 36 bis 42). Allerdings gestaltete sich schon die Auswertung der Isochoren des Ethens ziemlich schwierig, weil in dem verwendeten Tabellenwerk (23) zu wenige Meßpunkte zwischen der Siedetemperatur und 0°C aufgeführt werden. Gerade in diesem Bereich zeigt sich die Krümmung der Isochoren nämlich am deutlichsten. Für Wasser gibt es zwar genaue Tabellen für

das PVT-Verhalten bis etwa 1000 K und 1 kbar (43, 44, 45), doch ist dies, in reduzierten Einheiten ausgedrückt, nicht sehr viel, denn der kritische Punkt von Wasser liegt bei 221,20 bar und 647,3 K. Man befindet sich also bei Temperaturen von 800-1000 K noch im Bereich der Krümmung der Isochoren, und die Berechnung des Grenzwertes ihrer Steigung ist entsprechend unsicher. Jedoch sind einige Messungen bei Drücken über 1 kbar veröffentlicht (46, 47, 48, 49), so daß auch für Wasser eine Isochorenanalyse erfolgreich vorgenommen werden konnte; man erhält ein ähnliches Resultat wie für Argon, Ethen oder CO₂. Für Ethan, Propan und Pentan mußten die Isochoren jeweils verschiedenen Tabellen entnommen werden, wobei sich herausstellte, daß in einigen Fällen diese Tabellen untereinander nicht konsistent sind. Es wurde aus diesem Grunde darauf verzichtet, aus der Isochorenanalyse dieser Stoffe quantitative Schlüsse zu ziehen.

Eine andere Möglichkeit, "weiches" Abstoßungsverhalten in einer Zustandsgleichung zu erfassen, besteht darin, den Durchmesser der Moleküle als temperaturabhängig anzunehmen und dann wieder die Gleichungen für harte Kugeln anzuwenden. Im Zusammenhang mit Lennard-Jones-Potentialen benutzten Toxvaerd und Praestgaard (50) folgende Funktion für den effektiven Harte-Kugel-Durchmesser eines Moleküls:

$$\sigma_{\text{eff}} = \int_0^{\infty} \left(1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right) dr \quad (2-27)$$

$u(r)$ kann hier ein Potential mit "weicher" Abstoßung bezeichnen, d.h. ein Potential, dessen Ableitung immer endlich bleibt. Gleichung (2-27) ist allerdings zu kompliziert und zu rechenzeitintensiv, als daß sie in weitergehenden Rechnungen ökonomisch eingesetzt werden könnte. Entwickelt man (2-27) in eine Taylorreihe und bricht diese nach dem zweiten Glied ab, so gelangt man zu einer in T^{-1} linearen Funktion für σ_{eff} . Diese Funktion läßt sich in (2-19) einsetzen; man erhält dann eine etwas kompliziertere Temperaturabhängigkeit der Isochoren. Daher erfordert eine Isochorenanalyse, in diesem Fall also eine Anpassung von (2-19) und (2-26a) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, allein für Argon schon die Optimierung von vier Parametern, nämlich y , I_1 , maximales Kovolumen b_{max} und "Weichheit". Da aber schon mit drei anpaßbaren Parametern die experimentell bestimmten Isochoren mit Abweichungen, die oft in der Größenordnung des Meßfehlers lagen, wiedergegeben werden konnten, erschien die Verwendung von vier Parametern nicht sehr sinnvoll. Dementsprechend ergab ein Testlauf des Isochorenprogramms Werte für die Parameter, die von Isochore zu Isochore schwankten. Vor allem bei Isochoren hoher Dichte wurde gegenüber dem Drei-Parameter-Ansatz keine wesentliche Steigerung der Genauigkeit erreicht. Die Einführung des Korrekturfaktors c_0 scheint daher ein einfacherer und - bei der heutzutage erzielbaren Meßgenauigkeit - auch sinnvoller Weg zu sein, um "weiches" Abstoßungsverhalten zu erfassen.

2.1.3. Der Gewichtungsfaktor

Während in Gasen bei niedrigen Drücken die räumliche Verteilung der Moleküle sowohl von den anziehenden als auch von den abstoßenden zwischenmolekularen Kräften bestimmt wird, dominieren bei flüssigkeitsähnlichen Dichten die abstoßenden. Dies zeigt sich auch an der Form der Radialverteilungsfunktion: In Systemen mit Square-well-Potentialen hat die Radialverteilungsfunktion $g(r)$ normalerweise bei $r = w$ eine Sprungstelle. Aus Abb. 2, wo einige Radialverteilungsfunktionen für verschiedene Dichten dargestellt sind, läßt sich entnehmen, daß mit steigender Dichte die Höhe des Sprunges an dieser Stelle immer weiter abnimmt; die Radialverteilungsfunktionen werden den Funktionen harter Kugeln immer ähnlicher. Diese Abnahme des Einflusses des attraktiven Anteils der Paarpotentialfunktion soll durch den Gewichtungsfaktor y berücksichtigt werden.

Zunächst sollen für y zwei Grenzfälle diskutiert werden: Bei sehr geringen Dichten, wenn nur die Wechselwirkung von Molekülpaaren zu berücksichtigen ist, lautet die Radialverteilungsfunktion (1, S. 150):

$$g(r,0,T) = \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \quad (2-28)$$

Diese Funktion ist in Abb. 2 dargestellt ($u(r)$ entsprechend Gleichung (2-6)). Setzt man dagegen für $u(r)$ die Potenti-

alfunktion für harte Kugeln ein, so erhält man aus (2-28) die Heavyside-Funktion $H(r-\sigma)$, d.h. eine Funktion, die an der Stelle $r = \sigma$ eine Sprungstelle aufweist und überall den Wert 0 (für $r < \sigma$) bzw. 1 (für $r > \sigma$) hat. Für harte Kugeln gilt $u(r) = u_{\text{rep}}(r)$, so daß man aus (2-28) und (2-10) erhält:

$$v_{\text{hs}}(r,0) = 1 \quad (2-29)$$

Dies ergibt zusammen mit (2-11)

$$g(r,0,T) = \exp\left(-\frac{u_{\text{rep}} + y u_{\text{att}}}{kT}\right). \quad (2-30)$$

Berücksichtigt man, daß $u = u_{\text{rep}} + u_{\text{att}}$ gilt, so folgt aus dem Vergleich von (2-28) und (2-30)

$$y(0) = 1. \quad (2-31)$$

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse im zweiten Grenzfall, nämlich bei hohen Dichten. Es soll im folgenden Abschnitt die wirksame Tiefe der Potentialmulde für die sehr große Dichte ρ_0 untersucht werden, bei der gerade noch Translationsbewegungen stattfinden können. Dann ist nämlich die Verteilung der Moleküle im zeitlichen Mittel gleichförmig (und nicht periodisch, wie im Kristall). Unter diesen Umständen überlagern sich die anziehenden Potentialfelder aller Moleküle zu einem mittleren Feld φ_m . Dessen

Größe läßt sich abschätzen, indem man das von den einzelnen Molekülen mit einem Feld erfüllte Volumen zum Gesamtvolumen ins Verhältnis setzt:

$$\varphi_m = -\epsilon \frac{\frac{4}{3}\pi N w^3 \sigma^3}{\frac{1}{\sqrt{2}} N \sigma^3 \frac{1}{\rho_0}} = -\frac{4}{3}\pi \sqrt{2} \epsilon \rho_0 w^3 \quad (2-32)$$

Dies ist das mittlere Feld, welches durch die regellose Bewegung der Moleküle hervorgebracht wird. Das Feld in der Nähe eines vorgegebenen Teilchens unterliegt aber noch weiteren Einflüssen. Zunächst einmal trägt das Attraktionspotential dieses Zentralteilchens nicht zum mittleren Feld bei; ist z die Koordinationszahl und φ_e der Beitrag eines einzelnen Teilchens zum mittleren Feld φ_m , so kann man schreiben:

$$\varphi_m = (z + 1)\varphi_e \quad (2-33)$$

Das mittlere Feld in der Nähe des Zentralteilchens ist dann

$$\varphi_z = z\varphi_e. \quad (2-34)$$

Nun ist aber noch zu berücksichtigen, daß das Zentralteilchen ein bestimmtes Volumen von anderen Teilchen freihält, denn kein anderes Molekül kann näher als bis zum Abstand $r = \sigma$ an dieses Zentralteilchen heran. Innerhalb der Wirkungssphäre des Zentralmoleküls, $\frac{4}{3}\sigma^3 w^3$, existiert also ein Bereich mit einem Volumen von $\frac{4}{3}\sigma^3$, der keinen Beitrag zum

mittleren Feld leistet und in dem also nur φ_z wirksam ist. Für das gemittelte Attraktionspotential in der Nähe des Zentralteilchens ergibt sich dann:

$$\bar{\varphi}_z = \frac{1}{w^3} \varphi_z + \left(1 - \frac{1}{w^3}\right) \varphi_m \quad (2-35)$$

Hieraus erhält man mit (2-33) und (2-34)

$$\bar{\varphi}_z = \varphi_e \left(z + 1 - \frac{1}{w^3}\right) . \quad (2-36)$$

Die wirksame Tiefe der Potentialmulde ist die Differenz der Attraktionspotentiale an Stellen nahe bei und weit entfernt vom Zentralteilchen; dieses trägt natürlich noch durch sein eigenes anziehendes Potential dazu bei, weil dieses nicht herausgemittelt werden kann. Aus (2-32) und (2-36) folgt dann schließlich

$$\epsilon_{\text{eff}} = y\epsilon = \epsilon \left[1 - \frac{4}{3}\pi\sqrt{2} \frac{\rho_0}{z+1} \right] \quad (2-37)$$

Setzt man in diesen Ausdruck für $\frac{\rho_0}{z+1}$ Werte zwischen $\frac{1}{9}$ und etwa $\frac{1}{11}$ ein, so erhält man für $y(\rho_0)$ Ergebnisse zwischen 0,342 und 0,461.

Entsprechend einem Vorschlag von Eyring (1, 2) lassen sich fluide Substanzen bei mittleren Dichten so beschreiben, als ob eine dichte Flüssigkeit von Hohlräumen durchsetzt sei. In diesem Modell wird Molekülen, die sich im Inneren der

dichten Flüssigkeit befinden, keine Bewegungsfreiheit zugebilligt. Moleküle, die sich in der Nähe eines Hohlraumes befinden, sollen dagegen eine Bewegungsfreiheit wie im Gaszustand bei niedrigen Dichten besitzen. Der Anteil der beiden Molekülspezies wird durch das relative freie Volumen (2-25b) bestimmt. Bei der Aufstellung der Funktion $y(\rho)$ sind daher drei Beiträge zu berücksichtigen:

- a) die Wechselwirkung freier, d.h. gasähnlicher Moleküle untereinander,
- b) die Wechselwirkung in der kompakten flüssigen Phase,
- c) die Wechselwirkung freier Moleküle mit denen aus der flüssigen Phase.

Für $y(\rho)$ soll deshalb folgender Ansatz gemacht werden:

$$y(\rho) = y_0 f^2 + 2y_1 f(1-f) + y_2 (1-f)^2 \quad (2-38)$$

f wird nach (2-25b) berechnet. y_0 und y_2 ergeben sich aus den oben angestellten Grenzwertbetrachtungen; wegen des quadratischen Ansatzes gilt $y_0 = y(0)$ sowie $y_2 = y(\rho_0)$.

Es ist sehr schwierig, für y_1 eine quantitative Abschätzung zu geben. Als eine sehr grobe Näherung kann man versuchen, den Molekülen an der Grenze eines Hohlraums, die ja vom Fall c) betroffen sind, eine verringerte Koordinationszahl zuzuschreiben und y wieder nach (2-37) zu berechnen; man

gelangt dann zu sehr kleinen y -Werten. Da y_0 und y_2 positiv sind (siehe Gleichungen (2-31) und (2-37)), sind daher für y_1 sehr kleine positive oder sogar negative Werte zu erwarten. Diese formale Abstoßung oder anormal schwache Anziehung der Moleküle scheint auf den ersten Blick überraschend, läßt sich aber auch anschaulich dadurch erklären, daß bei mittleren Dichten, wenn der y_2 -Term dominiert, Molekülkonfigurationen auftreten können, bei denen die Anziehungskraft eines Zentralteilchens auf ein anderes Molekül durch dritte Moleküle kompensiert wird.

In Abb. 6 sind für Argon und Kohlendioxid die y_a -Werte, die man aus der Isochorenanalyse erhalten kann, gegen die Dichte aufgetragen. An diese Werte wurde die Gleichung (2-38) angepaßt; die Übereinstimmung dieser Gleichung mit den experimentellen Werten ist recht gut, so daß der Ansatz (2-38) gerechtfertigt erscheint. Aus dieser Anpassung erhält man für Argon $y_1 = -0,5$ und $y_2 = 0,35$ und für CO_2 $y_1 = -0,06$ und $y_2 = 0,41$. Auf die Stoffabhängigkeit dieser Koeffizienten soll später noch eingegangen werden.

Wegen $y(0) = y_0 = 1$ ist es möglich, aus dem Achsenabschnitt von Auftragungen wie in Abb. 6 die Größe a und damit ξ zu entnehmen (allerdings nur als groben Schätzwert).

Für kleine Dichten bekommt (2-38) näherungsweise folgendes Aussehen:

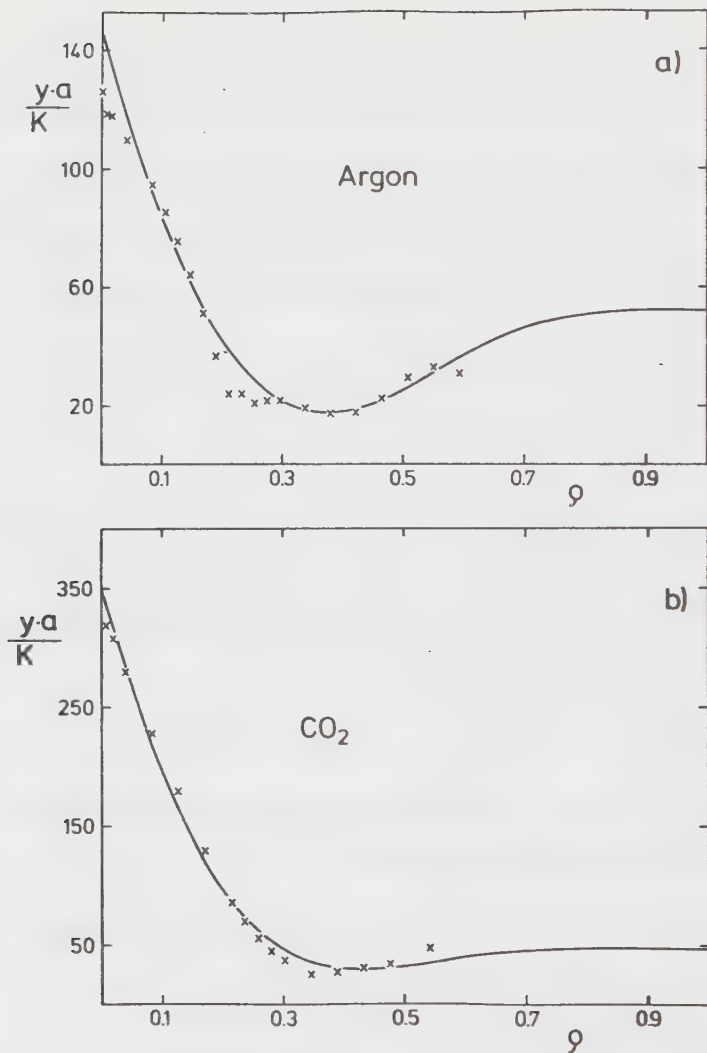


Abb. 6: Der Gewichtsfaktor y als Funktion der reduzierten Dichte

xxx Isochorenanalyse, — Gleichung (2-38)

$$y(\rho) \approx f^2 = \exp \left(c_o \frac{3\xi^2 - 4\xi}{(1-\xi)^2} \right)^{2c} \quad (2-39)$$

Trägt man die Funktion $y(\rho)$ einer Substanz gegen $y(\rho)$ von Argon (für Argon ist $c = 1$) doppelt logarithmisch auf, so sollte man eine Gerade mit der Steigung c erhalten. Abb. 7 zeigt die Ergebnisse für Kohlendioxid und Wasser. Die auf diese Weise erhaltenen c -Werte stimmen mit den aus Z_{hs} errechneten (Kapitel 2.1.2.) gut überein, und zwar findet man für Kohlendioxid die Werte 1,19 bzw. 1,186 und für Wasser 1,48 bzw. 1,5. In dieser Beziehung sind also der repulsive und der attraktive Teil der Zustandsgleichung konsistent.

2.1.4. Störungstheoretische Betrachtungen

Die dritte Größe, die sich aus der Isochorenanalyse berechnen läßt, ist $I_1(\rho)$. Der Zusammenhang von I_1 mit der Radialverteilungsfunktion bzw. v_{hs} ist durch (2-17) gegeben. Leider existiert keine geschlossene Formel für $g_{hs}(r)$, und die Abhängigkeit des Gewichtsfaktors y von ρ ist ziemlich kompliziert. Bedenkt man außerdem, daß eine zu genaue Wiedergabe der für Square-well-Moleküle charakteristischen Funktionen auf Kosten der Anwendbarkeit der Zustandsgleichung auf realistische Systeme gehen dürfte, erscheint es sinnvoll, $I_1(\rho)$ durch ein Polynom in ρ darzustellen:

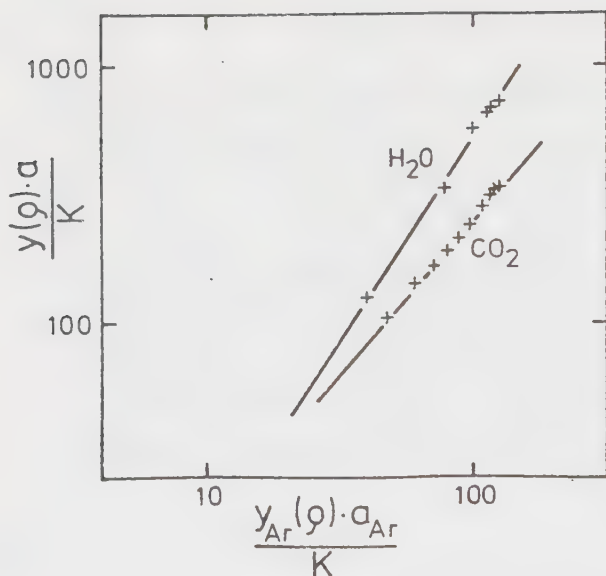


Abb. 7: Parametrische Auftragung der Gewichsfaktoren:

Auftragung der Werte des Ausdrucks $y(\rho)a$ für Wasser und Kohlendioxid gegen die Werte von $y(\rho)a$ für Argon bei jeweils derselben reduzierten Dichte ρ

+++ Isochorenanalyse, — Ausgleichsgerade

$$I_1(\rho) = \sum_{i=0}^5 h_i (i+1) \rho^i \quad (2-40)$$

Abb. 8 zeigt die Werte von I_1 , die aus der Isochorenanalyse, d.h. durch Anpassung von (2-19) an Argon-Isochoren, bestimmt wurden. Die durchgezogene Linie stammt aus einer simultanen Anpassung aller Konstanten der Zustandsgleichung, auf die in Kapitel 2.1.6. noch näher eingegangen werden soll, an PVT-Daten, Siedegleichgewichtsdaten und kritische Eigenschaften von Argon; dabei wurde für I_1 entsprechend (2-40) ein Polynom fünften Grades eingesetzt. Der optimale Grad des Polynoms wurde durch einige Testläufe des Anpassungsprogramms ermittelt: Bei Polynomen vierten oder geringeren Grades verringerte sich die Genauigkeit der Zustandsgleichung, bei Polynomen sechsten und höheren Grades nahm der Rechenaufwand sehr stark zu (Konvergenzprobleme), ohne daß eine spürbare Verkleinerung der Standardabweichung erzielt worden wäre.

Bei der Isochorenanalyse erhält man nicht unmittelbar I_1 , sondern erst die Größe aI_1 . Weil a und b durch Ausgleichsrechnungen über die Gleichungen (2-26b) und (2-38) vorher ermittelt werden müssen, ergibt die Isochorenanalyse Werte für I_1 , die mit einem beträchtlichen, wenn auch konstanten Fehlerfaktor behaftet sein können. Um einen besseren Vergleich mit der Simultan-Anpassung zu ermöglichen, wurden die I_1 -Werte aus der Isochorenanalyse mit solchen a - und b -

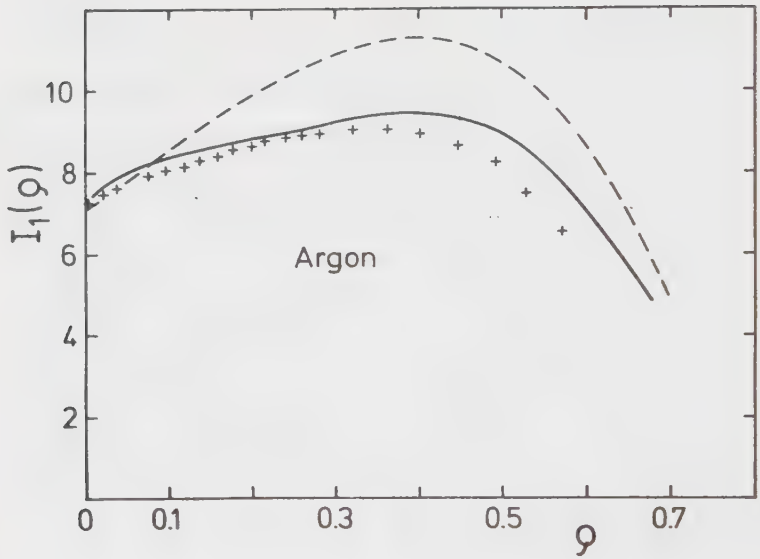


Abb. 8: I_1 als Funktion der reduzierten Dichte

+++ Isochorenanalyse

— Simultan-Anpassung, Gleichung (2-40)

--- Störungstheorie (Alder, Hecht)

Werten bestimmt, daß beide Kurven in Abb. 8 den gleichen Ordinatenabschnitt besitzen.

Aus diesem Anfangswert $I_1(0)$ kann man die Breite der Potentialmulde des Square-well-Potentials berechnen. Setzt man nämlich die Bedingungen $y(0) = 1$ und $v_{hs}(r,0) = 1$ (Gleichungen (2-29) und (2-31)) in die Definitionsgleichung von I_1 ein (2-17), so erhält man für $\rho = 0$

$$I_1(0) = \frac{2}{3}\pi \sqrt{2} (w^3 - 1) \quad . \quad (2-41)$$

Die Simultan-Anpassung liefert einen Anfangswert $I_1(0)$ von etwa 7,0794 für Argon. Daraus errechnet sich eine Potentialbreite w von 1,502. In dem Lehrbuch von Hirschfelder, Curtiss und Bird (2, S. 160) wird für Argon eine Potentialbreite von 1,85 angegeben. Diese Abweichung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß für die Berechnung dieses Wertes nur der zweite Virialkoeffizient verwendet wurde, während dem Wert 1,502 ein sehr großer Dichte- und Temperaturbereich zu Grunde liegt.

Eine andere Möglichkeit $I_1(\rho)$ zu erhalten ist von Alder und Hecht angegeben worden (3): In dieser Publikation wird die Helmholtz-Energie eines Systems von Square-well-Teilchen als Summe zweier Terme dargestellt, von denen der erste die Helmholtz-Energie harter Kugeln bedeutet und der zweite eine störungstheoretische Korrektur erster Ordnung ist (51):

$$\begin{aligned}
 A &= A_{hs} + 2\pi\sqrt{2} \varrho \int_0^{\infty} g_{hs}(r, \varrho) u_{sw}(r) r^2 dr \\
 &= A_{hs} + R\varrho I_o(\varrho)
 \end{aligned} \tag{2-42}$$

u_{sw} ist ein rein attraktives Potential, nämlich der negative Teil der Square-well-Funktion (Abb. 1). g_{hs} ist - wie schon früher erläutert - sowohl auf analytischem Wege als auch durch Molekulardynamik zugänglich. Die Auswertung des Integrals in (2-42) führt auf eine Funktion $I_o(\varrho)$, die von Alder und Hecht für $w = 1,5$ durch folgendes Polynom dargestellt wurde:

$$I_o(\varrho) = 7,038 + 7,277\varrho + 1,253\varrho^2 - 6,087\varrho^3 - 4,976\varrho^4 \tag{2-43}$$

Nun ist I_o ein Beitrag zur Helmholtz-Energie. Durch Differentiation von (2-42) erhält man für den Druck

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = P_{hs} - \frac{Rab}{v^2} (I_o(\varrho) - v \frac{\partial I_o(\varrho)}{\partial v}). \tag{2-44}$$

Hat $I_o(\varrho)$ die Form

$$I_o(\varrho) = \sum_0^n h_i \varrho^i, \tag{2-45}$$

so genügt der Klammerausdruck in (2-44) der Gleichung (2-40) und entspricht damit der Funktion $I_1(\varrho)$.

In Abb. 8 ist auch die störungstheoretische Funktion für I_1 nach Alder und Hecht aufgetragen (h_1 -Werte entsprechend (2-43)). Sie stimmt mit den anderen Kurven für I_1 qualitativ überein. Die Abweichungen sind dadurch zu erklären, daß erstens I_0 nur Störungsterme erster Ordnung berücksichtigt, zweitens aber das in dieser Arbeit verwendete I_1 aus experimentellen Daten zurückgerechnet wurde und ihm daher kein echtes Square-well-Potential zu Grunde liegt.

Der steile Anstieg der störungstheoretischen Funktion für I_1 bei kleinen Dichten und ihre starke Krümmung für $\rho > 0,4$ sind charakteristisch für das Square-well-Modell. In Analogie zu den Gleichungen (2-42) bis (2-45) ist von Alder und Hecht auch der Koeffizientensatz für ein System von harten Kugeln mit einem anziehenden Lennard-Jones-Potential angegeben worden; das dadurch definierte I_1 verläuft flacher und näher bei den durch Isochorenanalyse bzw. durch Simultan-Anpassung der Zustandsgleichung gewonnenen Kurven.

2.1.5. Dreikörper-Wechselwirkungen

Für das Verhalten fluider Substanzen bei erhöhten Dichten sind Dreikörperkräfte von großer Bedeutung. Ihnen ist es u.a. zuzuschreiben, daß man aus Paarpotentialen, die nur an die zweiten Virialkoeffizienten angepaßt wurden, im allgemeinen unbefriedigende Ergebnisse für die dritten Virialkoeffizienten erhält. Es gibt leider nur sehr wenige Untersuchungen über die Größe und Winkelabhängigkeit dieser Kräfte. Der Einfluß der Dreikörper-Wechselwirkungen soll deshalb in dieser Arbeit nur durch folgende Abschätzung berücksichtigt werden:

Die Gesamtenergie eines Systems von drei Teilchen beträgt

$$U = u_{12} + u_{23} + u_{13} + \Delta \epsilon \quad , \quad (2-46)$$

wobei die u_{ik} Paar-Wechselwirkungsenergien und $\Delta \epsilon$ die Dreikörper-Energie bedeuten. Will man die korrekte Konfigurationsenergie dieses Triplets allein aus Paar-Wechselwirkungen erhalten, so hat man eine effektive Potentialtiefe der Paar-Wechselwirkung ϵ_{eff} zu verwenden, die sich um $\frac{\Delta \epsilon}{3}$ vom ursprünglichen Wert ϵ unterscheidet. Es soll nun zur Vereinfachung vorausgesetzt werden, daß ein Molekül, das sich im Anziehungsbereich eines Molekülpaars befindet, relativ zu diesem Paar nur zwei Arten von Anordnungen haben kann, nämlich solche, in denen ein Dreikörper-Potential

wirksam wird, und solche, in denen dies nicht der Fall ist. Die Energie, die man braucht, um ein Teilchen in der Umgebung eines Molekülpaars so zu verschieben, daß es keine Dreikörper-Wechselwirkungen mehr ausüben kann, beträgt $\Delta \varepsilon$. Wenn man auf diese Weise alle Dreikörper-Wechselwirkungen in einem makroskopischen System ausschalten will, so ist zu bedenken, daß die Zahl der zu verschiebenden dritten Teilchen von der Dichte abhängt; als Mittelwert erhält man die Energie $\varrho \Delta \varepsilon$. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül diese Energie hat aufbringen können, sei $\exp(-\frac{\Delta \varepsilon}{kT} \varrho)$. Es folgt dann für die effektive Potentialtiefe:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon \exp(-\frac{\Delta \varepsilon}{kT} \varrho) + (\varepsilon - \frac{\Delta \varepsilon}{3})(1 - \exp(-\frac{\Delta \varepsilon}{kT} \varrho)) \quad (2-47)$$

Dies läßt sich vereinfachen zu

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon \left[1 + \frac{\Delta \varepsilon}{3\varepsilon} (\exp(-\frac{\Delta \varepsilon}{kT} \varrho) - 1) \right] \quad (2-48)$$

Die Dreikörper-Energie $\Delta \varepsilon$ ist gewöhnlich klein gegen kT .

Die Exponentialfunktion kann daher in eine Taylorreihe entwickelt werden, die nach dem linearen Term abgebrochen wird:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon (1 - \frac{\Delta \varepsilon^2}{\varepsilon^2 kT} \varrho) = \varepsilon (1 - \frac{\lambda \varrho}{\tilde{T}}) \quad (2-49)$$

λ ist eine dimensionslose Größe und steht für $\frac{1}{3} \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \right)^2$. Setzt man (2-49) in die Definitionsgleichung von $\tilde{T}$ ein, so erhält man eine effektive reduzierte Temperatur

$$\tilde{T}_{\text{eff}} = \frac{kT}{\epsilon_{\text{eff}}} = \frac{kT}{1-\lambda\varrho/\tilde{T}} \approx \tilde{T} + \lambda\varrho \quad . \quad (2-50)$$

Dreikörper-Wechselwirkungen lassen sich in der Zustandsgleichung einfach berücksichtigen, indem man eine effektive reduzierte Temperatur nach (2-50) verwendet.

Die Versuche von Rice, Guggenheim und McGlashan, die Mehrkörper-Wechselwirkungen durch ein effektives Paarpotential zu berücksichtigen, führen auf einen veränderten Verlauf der Funktion $u(r)$ und sind deshalb nicht auf die in dieser Arbeit verwendete Zustandsgleichung übertragbar (62).

Die Gleichung (2-50) ist schon allein deshalb mit einem beträchtlichen Fehler behaftet, weil die Zahl der dritten Teilchen in der Nähe eines Molekülpaars nur über die Dichte anstatt über die entsprechende Radialverteilungsfunktion bestimmt wurde; außerdem stellt die Verwendung von nur zwei Anordnungsklassen (mit oder ohne Dreikörper-Wechselwirkung) eine sehr grobe Näherung dar. Trotzdem macht sich die Einführung von (2-50) sehr günstig bei der Berechnung von PVT-Daten bei hohen Dichten oder besonders von Dampfdruckkurven bemerkbar. Zur Illustration sind in Abb. 9 die relativen Abweichungen berechneter Dampfdruckkurven von den experimentellen Werten für Argon (21), $\Delta P_g/P_g - 1$, dargestellt, und zwar wurde die Kurve a) ohne Berücksichtigung von Dreikörper-Kräften errechnet, Kurve b) mit Berücksichtigung.

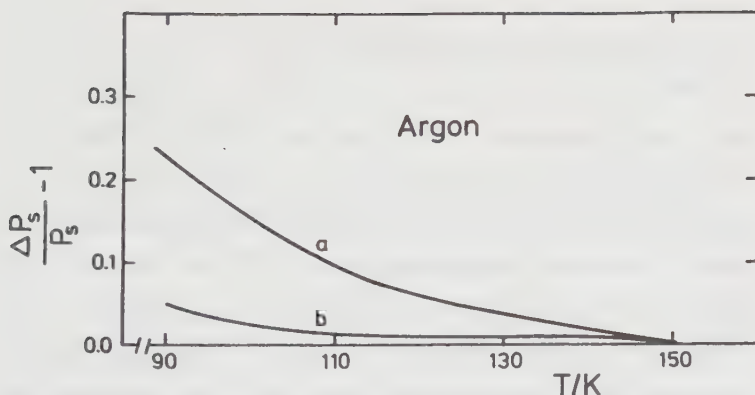


Abb. 9: Relative Abweichungen der berechneten Dampfdrücke von den experimentellen Werten

a) ohne Berücksichtigung von Dreikörper-Wechselwirkungen

b) mit Berücksichtigung der Dreikörper-Wechselwirkungen

In beiden Fällen wurden alle Konstanten der Zustandsgleichung durch eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an PVT-Daten, Dampfdruckdaten und - mit hohen Gewichtungsfaktoren - an die kritischen Größen bestimmt. Für die Dreikörper-Konstante lieferte die Anpassung im Fall b) den Wert $\lambda = -0,06911$, d.h. die Dreikörper-Wechselwirkungen schwächen im Mittel die Paar-Wechselwirkungen. Der Wert von λ entspricht ungefähr den theoretischen Erwartungen (62, S. 76). Auf die Bedeutung der Dreikörper-Korrektur im Rahmen des hier untersuchten Modells für fluide Phasen soll später in der Diskussion eingegangen werden.

2.1.6. Nicht-sphärische Moleküle

Die Isochorenanalyse liefert in Verbindung mit theoretischen Überlegungen nacheinander die Größen b , c , y_1 , y_2 , a und schließlich die h_1 (Gleichung (2-40)). Dabei kann es nicht ausbleiben, daß Meßungenauigkeiten und etwaige systematische Abweichungen der Zustandsgleichung von den experimentellen Werten die Parameter und Konstanten dieser Zustandsgleichung verfälschen können, und zwar besonders die h_1 , weil diese zuletzt berechnet werden und für ihre Berechnung die Werte der übrigen Größen nötig sind. Außerdem stellt das Untersuchen einzelner Isochoren mit anschließender "Glättung" der für diese Isochoren charakteristischen Parameter Z_{hs} , y_a und I_{1ab} keine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate dar.

Um nun eine möglichst gute Beschreibung des Verhaltens realer Fluide zu erzielen, wurden die Parameter und Konstanten der Zustandsgleichung für jeweils eine Substanz simultan an PVT-Daten, Phasengleichgewichtsdaten (Dampfdruck und orthobare Dichten) sowie an kritische Daten angepaßt.^{+) Die Zustandsgleichung allein gibt nur das PVT-Verhalten wieder; die Dampfdruckkurve wurde über das Maxwell'sche Kriterium angepaßt:}

$$\int_{V_m^l}^{V_m^g} P dV_m = P_s (V_m^g - V_m^l) \quad (2-51)$$

+) z.B. für Argon: 407 PVT- und 10 lg-Gleichgewichtsdaten

Mit P_g ist der Sättigungsdampfdruck bezeichnet. Die von (2-51) erforderte Integration der Zustandsgleichung wurde numerisch durchgeführt.

Der kritische Punkt eines reinen Stoffes ist definiert durch folgende Gleichungen:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T = 0 \quad (2-52)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_T = 0 \quad (2-53)$$

Bei der Simultan-Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde den kritischen Bedingungen ein so hohes Gewicht gegeben, daß sie im Rahmen der Rechengenauigkeit erfüllt waren. Dadurch wurde erstens sichergestellt, daß der kritische Kompressibilitätsfaktor und die Dichten in der Nähe des kritischen Punktes richtig wiedergegeben werden können, zweitens wurde es auf diese Weise ermöglicht, umgekehrt aus experimentellen kritischen Daten auf die Parameter der Zustandsgleichung zu schließen, was im Zusammenhang mit Phasengleichgewichten binärer Mischungen von Vorteil ist (siehe Kapitel 3.).

Um den Einfluß der Zahl der inneren dichteabhängigen Freiheitsgrade (Faktor c) auf die Parameter der Zustandsgleichung abzuschätzen, kann man folgende Überlegung anstellen:

Ein Kugelmolekül hat in einer fluiden Phase eine gewisse mittlere Koordinationszahl z (maximal 8-10), und es gilt $c = 1$. Ein hypothetisches Molekül, das aus n so lose miteinander verbundenen Kugeln besteht, daß sich jede einzelne Kugel fast völlig unabhängig von den anderen bewegen könnte, hätte die n -fache Koordinationszahl und auch n Mal so viele dichteabhängige Freiheitsgrade. Es scheint also eine direkte Proportionalität zwischen z und c zu bestehen. Für realistische Moleküle ist diese Beziehung kaum zu beweisen, weil c eine wenig anschauliche Eigenschaft darstellt, die sich - im Gegensatz zu a oder b - erst in großen Molekül-Ensembles bemerkbar macht. Trotzdem ist es unmittelbar einsichtig, daß z.B. ein stabförmiges Molekül ($c > 1$) mit mehr Molekülen derselben Art koordiniert sein kann als ein Kugelmolekül.

Die mittlere Koordinationszahl ist nun aber für die Abschätzung des mittleren anziehenden Feldes wichtig (Kapitel 2.1.3.). Setzt man in die Gleichung (2-37), die den Grenzwert von y bei hohen Dichten angibt (Koeffizient y_2), die Proportionalität zwischen z und c ein und berücksichtigt man, daß die Simultan-Anpassung aller Konstanten der Zustandsgleichung für Argon ($c = 1$) einen Wert $y_2 = 0,35$ ergibt, so erhält man näherungsweise folgende Relation für die Größe y_2 :

$$y_2 = 1 - \frac{0,65}{c} \quad (2-54)$$

Wenn sich die Koordinationszahl vergrößert, nimmt natürlich auch die Zahl der Moleküle zu, die eine Dreikörper-Wechselwirkung ausüben können. Die Dreikörper-Konstante von Argon wurde durch die Simultan-Anpassung zu $-0,06911$ bestimmt; man erhält also für λ im Falle nicht-sphärischer Moleküle:

$$\lambda = -0,06911c \quad (2-55)$$

Die Relationen (2-54) und (2-55) werden durch die Abb. 10 bestätigt. Hier sind die y_2 - und λ -Werte für eine Reihe von Substanzen gegen c aufgetragen. Die Übereinstimmung zwischen den aus experimentellen Daten zurückgerechneten Werten und den Relationen (2-54) und (2-55) ist recht gut.

In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß die Werte von λ und besonders von y_2 von der Wahl des Anpassungsverfahrens und von den Werten der übrigen Parameter der Zustandsgleichung kaum beeinflußt wurden. So ergaben sich für y_2 immer Werte zwischen $0,34$ und $0,37$ (für Argon), unabhängig davon, ob die Anpassung simultan oder sukzessiv durchgeführt wurde, oder ob zur Anpassung Dampfdruckdaten oder kritische Daten hinzugenommen wurden.

Aus Abb. 10 kann man außerdem für y_1 folgende Beziehung gewinnen:

$$y_1 = -\frac{1}{2} c^{-5,5} \quad (2-56)$$

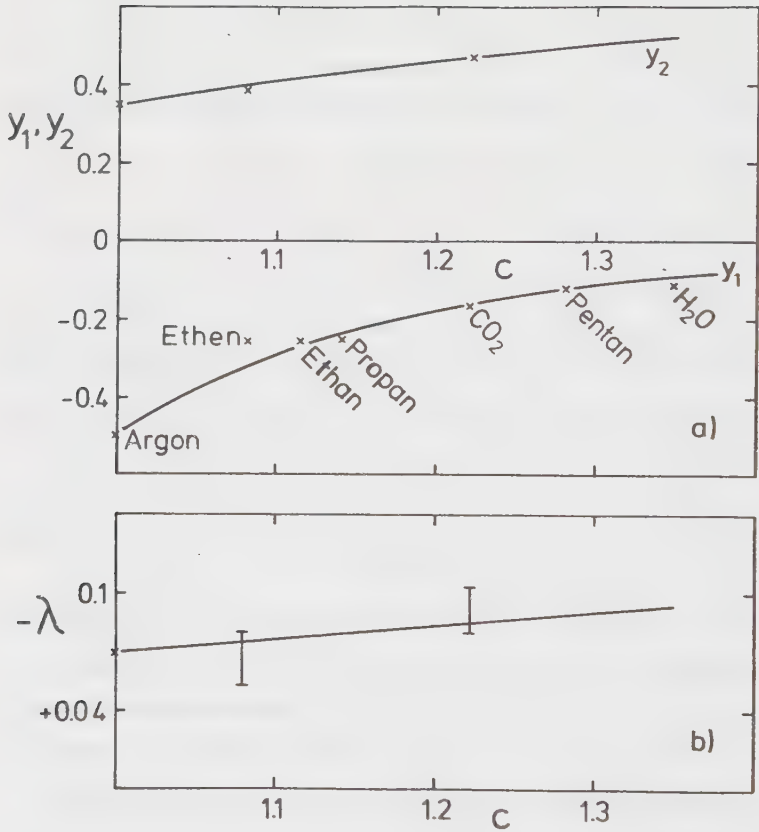


Abb. 10: y_1 , y_2 und λ als Funktionen von c

xxx Simultan-Anpassung

— Ausgleichsfunktion bzw. theoretische Funktion

Da y_1 im Bereich der kritischen Dichte den größten Einfluß besitzt, ist sein Wert davon abhängig, ob bei der Anpassung Phasengleichgewichtsdaten oder kritische Daten zu den PVT-Daten hinzugenommen werden, und umgekehrt hängt die Fähigkeit der Zustandsgleichung, den Zweiphasenbereich zu beschreiben, sehr stark von der Wahl des y_1 ab. Bei der Berechnung der y_1 -Werte aus experimentellen Daten, die der Abb. 10 zu Grunde liegt, sind die Gleichungen (2-54) und (2-55) schon mitverwendet worden.

Die eigentliche Bedeutung von c als der Zahl der quasitranslatorischen Freiheitsgrade legt es nahe, die reduzierte Temperatur $\tilde{T}$, die gewissermaßen die Balance von kinetischer und potentieller Energie widerspiegelt, nach Beret und Prausnitz (27) neu zu definieren:

$$\tilde{T} = \frac{T_c}{a} = \frac{ckT}{\varepsilon} \quad (2-57)$$

Schon allein die Definitionsgleichung von I_1 , (2-17), läßt eine c -Abhängigkeit erwarten, denn sie enthält die Größe y , und y ist wiederum eine Funktion von c ((2-25b), (2-38)). Der tatsächliche Einfluß von c , wie er sich aus der Isocho-renanalyse ergibt, ist in Abb. 11 dargestellt. Die Kurven für CO_2 und Wasser sind zwar der für Argon ähnlich, verlaufen aber überwiegend bei niedrigeren Werten und sind längs der Abszisse gedehnt, d.h. die Kurven können durch eine Skalierung aufeinander abgebildet werden. Der optimale

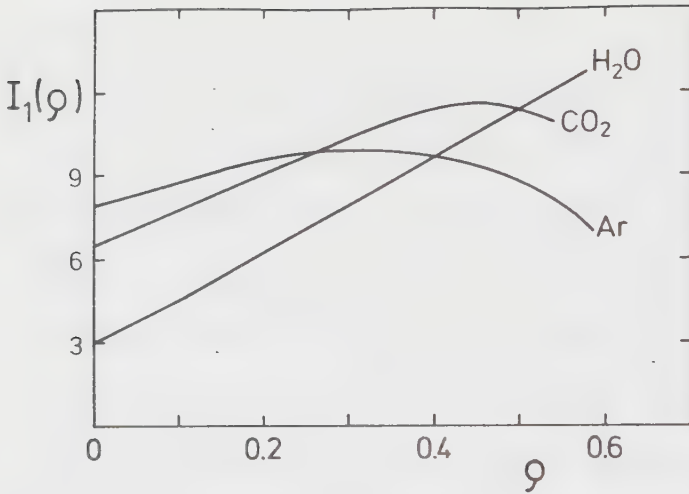


Abb. 11: Die Dichteabhängigkeit von I_1 für verschiedene Substanzen (aus exp. Daten zurückgerechnet)

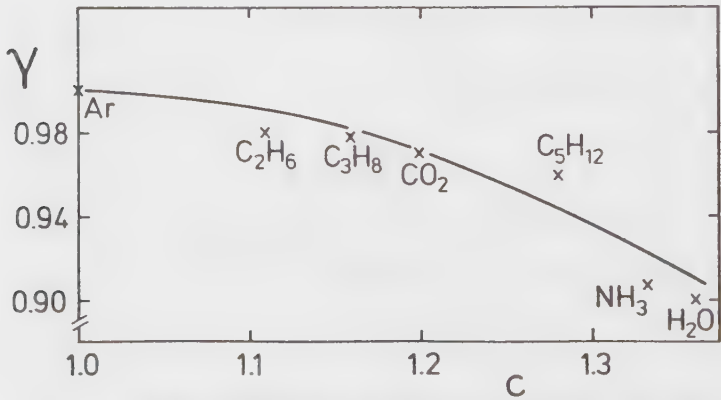


Abb. 12: Die Abhängigkeit des Skalierungsfaktors γ von c
 xxx Werte aus der Simultan-Anpassung
 — Ausgleichsparabel

Verlauf der Skalierungsfunktion, von dem die erreichbaren Werte der kritischen Kompressibilitätsfaktoren sowie die Genauigkeit der Dampfdruckkurve auf sehr empfindliche Weise abhängen, wurde aus Rechnungen an einer Anzahl verschiedener Substanzen gewonnen. Das Ergebnis ist unter (2-58) angegeben.

Diese Rechnungen wurden so durchgeführt, daß zunächst ein Computerprogramm (CRISIS), dem ein Schätzwert für den Skalierungsfaktor eingegeben wurde, aus der Lage des kritischen Punktes (P_c , T_c , V_{mc}) die stoffabhängigen Parameter a , b und c ermittelte, und dann ein zweites Programm (SIGMA) die Standardabweichungen bei der Wiedergabe der PVT- und Siedegleichgewichtsdaten berechnete. Auf diese Weise wurden verschiedene Schätzwerte für den Skalierungsfaktor systematisch ausprobiert. Dieses etwas umständliche Verfahren war notwendig, weil die Konvergenzradialen einer direkten Optimierung des Skalierungsfaktors unter Berücksichtigung der kritischen Bedingungen zu klein waren, als daß eine sinnvolle Bearbeitung dieses Problems mit der Software des Rechenzentrums nach dieser Methode möglich gewesen wäre. Das Programm CRISIS löst die kritischen Bedingungsgleichungen (2-52) und (2-53) durch eine Verallgemeinerung des Intervall-Halbierungsverfahrens (Kontraktion N-dimensionaler Polyeder), die in dieser Form in keinem der einschlägigen Lehrbücher für Numerische Mathematik zu finden ist.

In Tab. 1 sind einige Beispiele für den Einfluß des Skalierungsfaktors γ auf die Standardabweichung bei der Wiedergabe von PVT-Daten aufgeführt. Abb. 12 zeigt für mehrere Substanzen die jeweils optimalen γ -Werte als Funktion von c zusammen mit einer Ausgleichsparabel.

Tab. 1: Der Einfluß von γ auf die relative Standardabweichung bei der Wiedergabe von PVT-Daten

γ	T_c	p_c	c	σ
Propan				
-0,020	1,17098370	0,21618924	1,16499936	0,0531
-0,022	1,16917141	0,21586217	1,16256380	0,0422
-0,024	1,16728401	0,21553149	1,16019095	0,0427
-0,026	1,16530635	0,21519657	1,15789375	0,0538
-0,028	1,16325347	0,21485791	1,15565993	0,0705
CO ₂				
-0,020	1,13761268	0,21851350	1,18766382	0,0765
-0,025	1,13308474	0,21761674	1,18165132	0,0399
-0,030	1,12800982	0,21669760	1,17612536	0,0230
-0,035	1,12239912	0,21575541	1,17108145	0,0482

2.1.7. Die Zustandsgleichung

Aus den Teilergebnissen, die in den vorhergehenden Kapiteln erläutert worden sind, kann die Zustandsgleichung zusammengestellt werden. Die empirisch gewonnenen Teile und Konstanten dieser Zustandsgleichung beruhen auf den Ergebnissen von Isochorenanalysen und Simultan-Anpassungen, die an einer gewissen Anzahl von Substanzen vorgenommen wurden. Wegen der Qualität und des Umfanges des experimentellen Datenmaterials wurde den Ergebnissen für Argon und Kohlendioxid ein besonders großes Gewicht zugemessen.

Die vollständige Zustandsgleichung lautet demnach:

$$P = \frac{RT}{b} \varrho \left[1 + c c_0 \frac{4\xi - 2\xi^2}{(1-\xi)^3} \right] - \frac{Ra}{b} \varrho^2 \frac{\tilde{T} + \lambda \varrho}{y} \left(\exp\left(\frac{y}{\tilde{T} + \lambda \varrho}\right) - 1 \right) I_1$$

$$\text{mit} \quad \varrho = \frac{b}{v_m} \quad \xi = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} \varrho \quad (2-58)$$

$$c_0 = 0,6887 \quad \tilde{T} = \frac{cT}{a}$$

$$y = f^2 - c^{-5,5} f(1-f) + \left(1 - \frac{0,65}{c}\right) (1-f)^2$$

$$f = \exp\left(c c_0 \frac{3\xi^2 - 4\xi}{(1-\xi)^2}\right)$$

$$\gamma = 1 - 0,697816(c-1)^2$$

$$\lambda = -0,06911 c$$

$$I_1(p) = \frac{\gamma^2}{c^2} \sum_{i=0}^5 h_i (i+1) \gamma^i p^i \quad (2-58)$$

(Fortsetzung)

Die h_i sind folgender Tabelle zu entnehmen:

Tab. 2: Polynomkoeffizienten von $I_1(p)$

i	h_i
0	7,0794046
1	12,08351455
2	-53,6059
3	143,6681
4	-181,1554682
5	78,5739255

Diese Zustandsgleichung besitzt nur drei anpaßbare (stoff-spezifische) Parameter, nämlich die charakteristische Temperatur a , das Kovolumen b und den Korrekturfaktor für dichteabhängige Freiheitsgrade c .

2.2. Anwendung der Zustandsgleichung auf reine Stoffe

2.2.1. Der kritische Punkt

Für einen reinen Stoff ist der kritische Punkt durch die Bedingungen (2-52) und (2-53) definiert. Hinzu tritt noch eine weitere Bedingung, nämlich daß die Zustandsgleichung (2-58) den korrekten Wert für den kritischen Druck P_c liefern muß, wenn das kritische Molvolumen V_{mc} und die kritische Temperatur T_c in sie eingesetzt werden. Die drei Parameter der Zustandsgleichung - a, b und c - lassen sich daher mit Hilfe der kritischen Bedingungen aus P_c , T_c und V_{mc} ermitteln. Berechnungen dieser Art wurden z.B. im Kapitel 2.1.6. im Zusammenhang mit dem Skalierungsfaktor γ erwähnt. Im Gegensatz zu Zustandsgleichungen mit zwei Parametern sind die reduzierten kritischen Größen P_c , T_c und ρ_c nicht konstant, sondern hängen von c ab. Der reduzierte kritische Druck sei gegeben durch

$$\tilde{P}_c = \frac{P_c b c}{R a} \quad . \quad (2-59)$$

Für den kritischen Kompressibilitätsfaktor Z_c gilt dann

$$Z_c = \frac{P_c V_{mc}}{R T_c} = \frac{\tilde{P}_c}{\tilde{T}_c \rho_c} \quad . \quad (2-60)$$

In Abb. 13 sind Z_c , T_c und ρ_c als Funktionen von c dargestellt. Der Ordinatenabschnitt ($c = 1$) gibt die Werte für

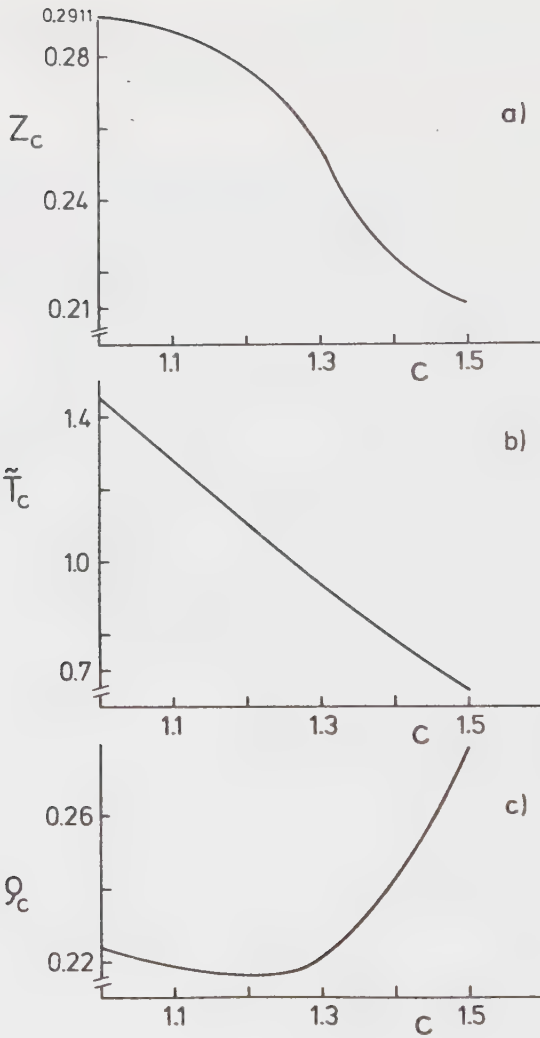


Abb. 13: Z_c , $\tilde{T}_c$ und q_c als Funktionen von c ,
berechnet mit der Zustandsgleichung (2-58)

Kugelmoleküle an. Die Kurve 13a verdient besonderes Interesse: Die van der Waals-Gleichung liefert bekanntlich für alle Substanzen dasselbe Z_c , nämlich den Wert $\frac{3}{8} = 0,375$. Die Gleichung von Redlich und Kwong (15) ergibt $Z_c = 0,333$. Die sehr viel modernere Gleichung von Beret und Prausnitz (27), die mit der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Zustandsgleichung (2-58) die Verwendung des c-Faktors gemeinsam hat, liefert für Z_c eine Funktion, die bei $c = 1$ den Wert $0,3637$ besitzt, mit steigendem c zunächst abnimmt und dann - entgegen der Meinung ihrer Autoren - bei $c = 6,3$ und $Z_c = 0,2995$ ein Minimum besitzt, wonach sie langsam wieder ansteigt. Der tatsächlich zu überstreichende Z_c -Bereich ist jedoch der Tab. 3 zu entnehmen, die für eine Anzahl von Substanzen die kritischen Kompressibilitätsfaktoren aufführt.

Im allgemeinen läßt sich sagen, daß Z_c desto kleiner wird, je polarer eine Substanz ist und je größer die Kettenlänge ihrer Moleküle ist. Sieht man einmal von den Quantengasen Helium und Neon sowie von extrem polaren Stoffen wie Acetonitril, Trifluoressigsäure u.ä. ab, so liegen alle Z_c -Werte zwischen $0,292$ und etwa $0,23$. Dies ist aber gerade der Bereich, den die Zustandsgleichung (2-58) zu überstreichen vermag (vgl. Abb. 13a!). Zur Zeit existieren nur sehr wenige Zustandsgleichungen, die dazu auch in der Lage sind, z.B. die Gleichung von Fuller (18) (allerdings von Horvath und Lin in ihrem Gültigkeitsbereich eingeschränkt (19)).

Die Beret-Prausnitz-Gleichung liefert für alle c unrealistische Werte für Z_c , so daß sich diese Gleichung prinzipiell nicht eignet, um Flüssigkeitsdichten bei hohen Temperaturen auszurechnen.

Tab. 3: Experimentell bestimmte kritische Kompressibilitätsfaktoren (37, 38)

Substanz	Z_c
Helium	0,301
Neon	0,311
Argon	0,291
Krypton	0,287
Xenon	0,286
Methan	0,288
Ethan	0,284
Propan	0,281
Pentan	0,262
Heptan	0,263
Decan	0,247
Stickstoff	0,292
Ammoniak	0,242
Wasser	0,235
Acetonitril	0,190
Kohlendioxid	0,276
HCl	0,267

Tab. 4: Parameter der Zustandsgleichung für einige
technisch wichtige Substanzen

Substanz	a	b	c
	K	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	
Argon	103,65	0,01664	1,000
Methan	130,90	0,01950	1,000
Propan	396,92	0,04318	1,196
Pentan	608,23	0,06633	1,273
Heptan	692,81	0,09413	1,269
Cyclohexan	629,56	0,06659	1,220
Benzol	650,62	0,05602	1,228
Kohlendioxid	330,64	0,02041	1,202
Ammoniak	627,82	0,01652	1,343
Wasser	1059,00	0,01334	1,364
H ₂ S	350,62	0,02122	1,140

Tab. 4 gibt für einige Substanzen die aus den kritischen Daten berechneten a-, b- und c-Werte an. Bei letzteren fällt auf, daß sie immer wesentlich niedriger sind als die c-Werte nach Beret und Prausnitz (27). So kann man aus der Tab. 4 für CO₂ als Gesamtzahl der dichteabhängigen Freiheitsgrade $3c = 3,606$ ablesen (ermittelt aus den kritischen Daten unter Verwendung der Zustandsgleichung (2-58)). In der Veröffentlichung von Beret und Prausnitz (27) findet man $3c = 4,38$, in einer neueren Veröffentlichung (51) sogar

5,1354. Bedenkt man, daß CO_2 als lineares Molekül nur fünf Translations- und Rotationsfreiheitsgrade besitzt und nur ein Teil der Rotationszustandssumme einen Beitrag zum Druck und damit zu c leistet, so scheinen die Werte 4,38 und 5,1354 etwas hoch gegriffen. Dagegen erhält man mit (2-58) recht plausible Werte für c .

Ein sehr weit verbreitetes Verfahren zur mathematischen Behandlung fluider Systeme ist die "corresponding states"-Methode unter Verwendung des "azentrischen Faktors" nach Pitzer. Eine Gegenüberstellung der c -Werte aus Tab. 4 und der azentrischen Faktoren zeigt, daß zwischen diesen Größen eine Korrelation besteht; der Zusammenhang ist allerdings nichtlinear. Das gleiche Ergebnis fanden auch Beret und Prausnitz für ihre Zustandsgleichung (27, 54).

2.2.2. PVT-Daten

Der unmittelbare Sinn einer Zustandsgleichung besteht darin, zu gegebenen Werten für Temperatur und Molvolumen den Druck zu bestimmen. Das umgekehrte Problem, die Berechnung des Molvolumens aus Temperatur und Druck, ist dagegen - vom kritischen Gebiet einmal abgesehen - im allgemeinen leichter, weil im Bereich flüssigkeitsähnlicher Dichten, der für Zustandsgleichungen schwierig zu beschreiben ist, die Dichte nur sehr wenig vom Druck abhängt. Die Qualität einer Zustands-

gleichung läßt sich also besser danach beurteilen, wie gut sie die experimentell bestimmten Drücke wiederzugeben vermag. Dies kann eine ziemlich komplizierte Aufgabe sein, wenn mit nur einem Parametersatz sowohl der Gaszustand als auch der Bereich der Flüssigkeit und das überkritische Gebiet mit genügender Genauigkeit beschrieben werden sollen. Berechnet man die Parameter a, b und c aus den kritischen Daten, so ergeben sich folgende Standardabweichungen des Druckes für den gesamten vermessenen Zustandsbereich der reinen Stoffe (berechnet aus je 200 - 400 Meßpunkten):

Tab. 5: Relative Standardabweichungen des Druckes

Substanz	$\bar{\sigma}$ %	Literatur
Argon	1,22	(21)
Kohlendioxid	1,93	(22)
Ethan	2,78	(36, 37)
Propan	4,41	(36, 37)
Pentan	10,36	(36, 37)
Ethen	2,52	(23)

Hierbei ist zu beachten, daß bei der Ermittlung der Standardabweichungen Drücke bis zu 1000 bar in die Rechnung eingingen. Das etwas unbefriedigende Ergebnis für Pentan ist darauf zurückzuführen, daß die experimentellen Daten, mit denen die Standardabweichung berechnet wurde, aus zwei

verschiedenen Publikationen entnommen werden mußten (36, 37); die dort veröffentlichten Datensätze waren miteinander nicht konsistent. Die hohe Standardabweichung wird also nicht durch einen systematischen Fehler der Zustandsgleichung, sondern durch die Ungenauigkeit der Meßdaten hervorgerufen. Mit Ausnahme weniger Substanzen, für welche konsistente PVT-Datensätze vorliegen und für die dann auch $\bar{\sigma}$ -Werte unter 5% erzielt werden, ist die hier vorgestellte Zustandsgleichung zu einer größeren Genauigkeit fähig, als die Meßwerte es zulassen.

Moleküle, zwischen denen nur Dispersionskräfte wirken, versuchen sich in der flüssigen Phase bei niedrigen Temperaturen so anzuordnen, daß eine möglichst dicht gepackte Struktur zustande kommt. Bei stark polaren Molekülen dagegen kann der Einfluß des Dipolmoments den der Dispersionskräfte überwiegen. In diesem Fall stellen sich die Moleküle so ein, daß im wesentlichen die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergien minimal sind, und dadurch erhält die Flüssigkeit eine weniger dichte Struktur. Dieser Effekt ist beim Wasser für das Dichtemaximum bei 4°C verantwortlich. Wenn aber die Struktur einer fluiden Substanz in einem solchen Ausmaß von richtungsabhängigen Kräften bestimmt wird, ist es nicht mehr sinnvoll, das radialsymmetrische Square-well-Potential zu verwenden. Die wahre Radialverteilungsfunktion läßt sich dann nämlich nicht mehr durch die Näherung (2-8) wiedergeben. Dementsprechend kann die Zustandsgleichung (2-58)

Wasser nur für Dichten unterhalb von $0,4 \text{ g cm}^{-3}$ mit einem Fehler von weniger als 5% im Druck beschreiben.

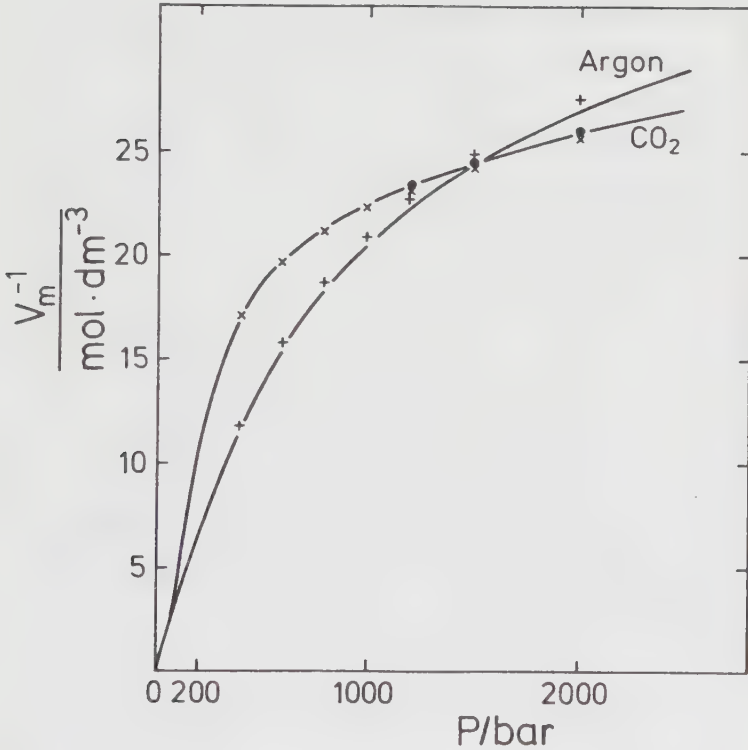


Abb. 14: Isothermen von Argon und CO_2 bei hohen Drücken;

Temperatur: 373,15 K

— Zustandsgleichung, angepaßt an krit. Daten

+++ , xxx Meßdaten Michels et al.

••• Meßdaten Juza et al.

Wie schon eingangs erwähnt, ist die Extrapolationsfähigkeit einer Zustandsgleichung für ihre Anwendbarkeit von großer Bedeutung. Abb. 14 zeigt die molaren Dichten von Argon und CO_2 bei 100°C als Funktionen des Druckes bis 2500 bar. Die wenigen in diesem Bereich vorhandenen Meßwerte stimmen recht gut mit den berechneten Isothermen überein, und zwar betragen die Abweichungen für Argon von den Meßwerten von Michels et al. (52) ca. 2%. Für CO_2 erhält man Abweichungen der Dichten von ca. 0,7%, wenn man die Meßdaten von Michels (53) zu Grunde legt, aber weniger als 0,5% mit den Meßwerten von Juza et al. (54). Für beide Isothermen wurden die Parameter a, b und c der Zustandsgleichung nur aus den kritischen Daten berechnet. Außerdem ist anzumerken, daß die PVT-Daten aus den IUPAC-Tabellen (21, 22), die zur Entwicklung der Zustandsgleichung herangezogen worden waren, einen Druck von 1000 bar nicht überschreiten. Die Anwendung der Zustandsgleichung auf Drücke bis zu 2500 bar stellt also eine Extrapolation dar.

2.2.3. Dampfdruckkurven

Das lg-Phasengleichgewicht einer reinen Substanz läßt sich dadurch berechnen, daß man das Maxwell'sche Kriterium (2-51) auf die Zustandsgleichung dieser Substanz anwendet und als Nebenbedingung berücksichtigt, daß die Molvolumina der koexistierenden Phasen, V_m^l und V_m^g , die Zustandsgleichung erfüllen müssen. Es ist also folgendes Gleichungssystem zu lösen:

$$\left. \begin{aligned} P(V_m^l, T) &= P_s \\ P(V_m^g, T) &= P_s \\ \int_{V_m^l}^{V_m^g} P(V_m, T) dV_m &= P_s (V_m^g - V_m^l) \end{aligned} \right\} \quad (2-61)$$

Das Gleichungssystem (2-61) kann für Temperaturen $T \leq T_c$ numerisch gelöst werden, wenn die stoffspezifischen Parameter der Zustandsgleichung bekannt sind. Die Resultate einer solchen Rechnung für Argon und CO_2 sind in den Tab. 6 und 7 wiedergegeben und den IUPAC-Tabellenwerten (21, 22) gegenübergestellt.

Der Inhalt der Tab. 7 ist in den Abb. 15 und 16 noch einmal graphisch dargestellt, und zwar die Dampfdruckkurve in der linearisierten Form nach Clausius und Clapeyron. Zusätzlich wurde in Abb. 15 die Dampfdruckkurve aufgenommen, die man unter Verwendung der Redlich-Kwong-Gleichung erhält.

Tab. 6: Das lg-Phasengleichgewicht von Argon

T K	P_s bar	IUPAC		P_s bar	Gleichung (2-58)	
		$1/V_m^l$ mol dm ⁻³	$1/V_m^g$ mol dm ⁻³		$1/V_m^l$ mol dm ⁻³	$1/V_m^g$ mol dm ⁻³
90,00	1,338	34,438	0,189	1,282	34,423	0,178
100,00	3,247	32,816	0,426	3,186	32,765	0,414
110,00	6,665	31,044	0,838	6,604	30,989	0,823
120,00	12,131	29,048	1,511	12,056	29,002	1,487
130,00	20,233	26,680	2,602	20,102	26,652	2,556
140,00	31,675	23,584	4,494	31,430	23,496	4,445
150,00	47,388	17,044	9,816	47,300	16,625	10,218
150,86	48,979	13,410		48,979	13,410	

Tab. 7: Das lg-Phasengleichgewicht von CO₂

T K	P_s bar	IUPAC		P_s bar	Gleichung (2-58)	
		$1/V_m^l$ mol dm ⁻³	$1/V_m^g$ mol dm ⁻³		$1/V_m^l$ mol dm ⁻³	$1/V_m^g$ mol dm ⁻³
220,00	5,996	26,499	0,364	5,812	26,483	0,345
230,00	8,935	25,655	0,531	8,737	25,661	0,511
240,00	12,830	24,754	0,758	12,611	24,789	0,734
250,00	17,856	23,781	1,062	17,595	23,849	1,029
260,00	24,194	22,710	1,465	23,866	22,810	1,420
270,00	32,034	21,504	2,008	31,618	21,626	1,948
280,00	41,595	20,091	2,764	41,089	20,210	2,691
290,00	53,152	18,301	3,902	52,608	18,355	3,840
300,00	67,095	15,458	6,098	66,754	15,228	6,217
304,21	73,825	10,589		73,825	10,589	

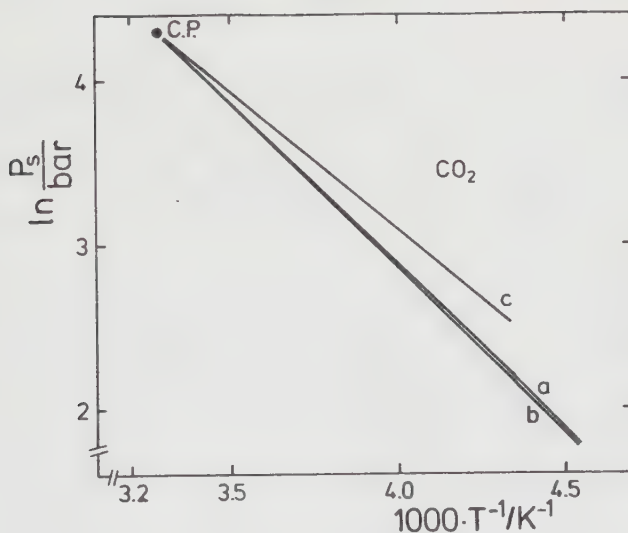
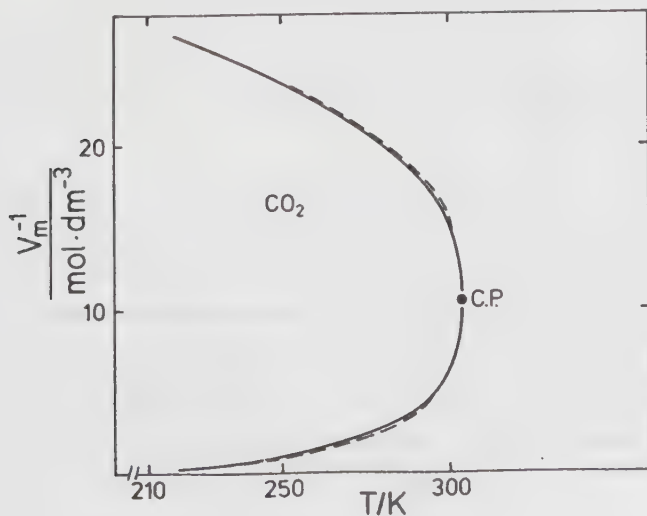


Abb. 15: Die Dampfdruckkurve von CO_2
 a) exp. Kurve, b) Zustandsgl. (2-58), c) Redlich-Kwong-Gl.

Abb. 16: Die orthobaren Dichten von CO_2
 --- exp. Kurve, — Zustandsgl. (2-58)



Die Parameter a , b und c wurden aus den kritischen Daten ermittelt; deshalb wird der kritische Punkt exakt wiedergegeben. Die Dampfdruckkurven sind jeweils vom kritischen Punkt bis hinunter zum Tripelpunkt berechnet. Es zeigt sich dabei, daß man die Molvolumina der flüssigen Phase mit einer Genauigkeit von 0,4% für Argon bzw. 1,3% für CO_2 erhält. Die berechneten Dampfdrücke liegen im allgemeinen systematisch zu niedrig, doch überschreiten die Abweichungen selbst in der Nähe des Tripelpunktes nicht 4,2%. Die Kompressibilität der Gasphase ist größer als die der flüssigen Phase; daher sind die Abweichungen der Molvolumina der Gasphase von den experimentellen Werten im wesentlichen auf die Ungenauigkeit der berechneten Dampfdrücke zurückzuführen.

In Abb. 17 sind berechnete und gemessene Dampfdruckkurven für einige Kohlenwasserstoffe dargestellt. Die Abweichungen sind auch hier negativ, überschreiten aber nie 0,5 bar. Gleich gute Resultate wurden auch für eine Reihe anderer Substanzen erzielt, darunter Benzol, Heptan, Decan und H_2S .

Auf Schwierigkeiten stößt man lediglich bei stark polaren Substanzen wie Wasser oder Ammoniak. Aus den schon im letzten Kapitel erwähnten Gründen können die Dampfdruckkurven dieser Stoffe nicht befriedigend wiedergegeben werden, wie Abb. 18 zeigt. Die Abweichungen lassen sich auch nicht dadurch beheben, daß man die Dipol-Wechselwirkungen in die Attraktionskonstante a einbezieht, etwa nach der Formel (2):

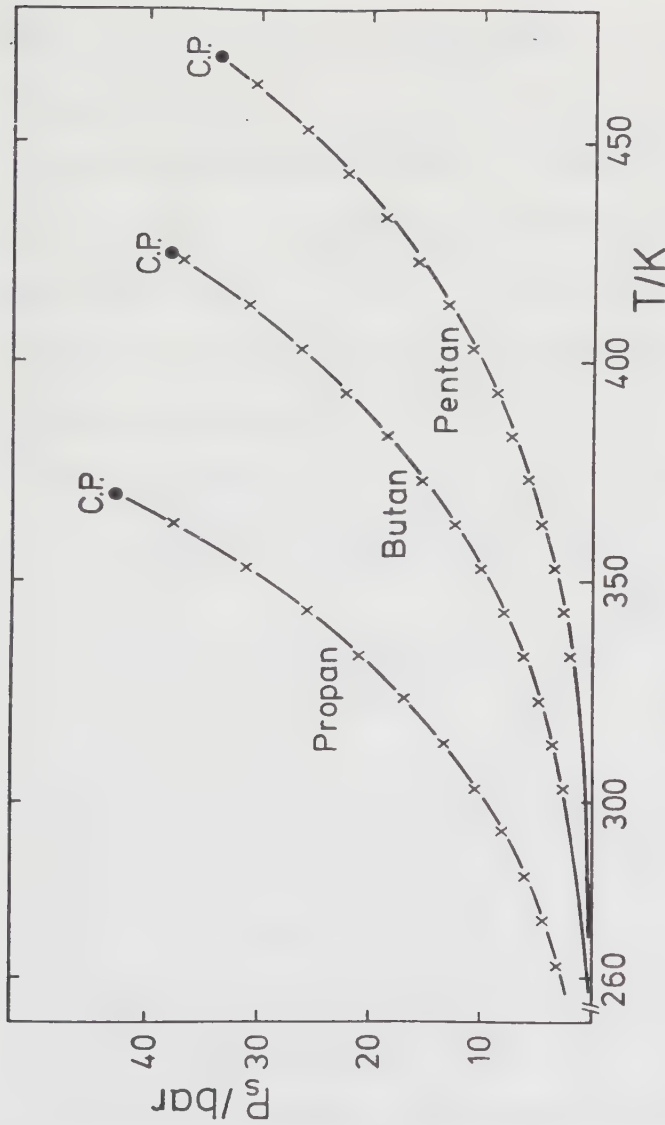


Abb. 17: Dampfdruckkurven niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe
xxx experimentelle Werte, — Zustandsgleichung (2-58)

$$\bar{\epsilon} = \epsilon + \frac{2\mu^4}{3kT} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (2-62)$$

μ bedeutet hier das Dipolmoment, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Verwendet man zur Berechnung der Parameter der Zustandsgleichung jedoch nur T_c und P_c und paßt man c an den unteren Teil der Dampfdruckkurve oder an die Verdampfungsenthalpie an, so läßt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Dampfdruckwerten sogar bei stark polaren Substanzen erzielen. Diese Methode bringt allerdings den Nachteil mit sich, daß die kritische Dichte und die Dichten der flüssigen Phase von den tatsächlichen Werten sehr stark abweichen.

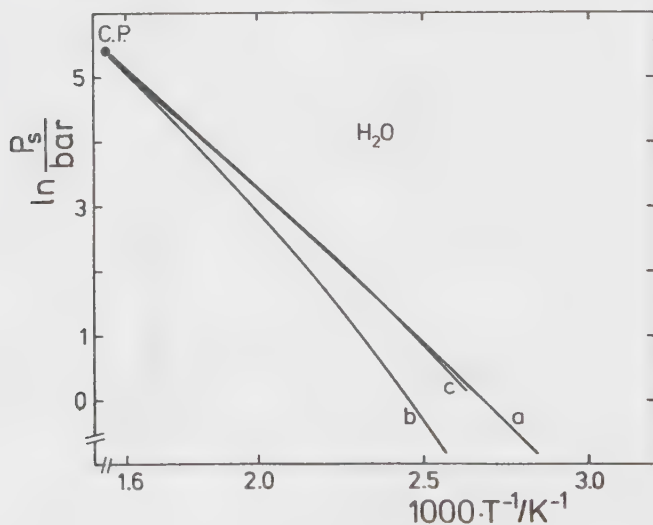


Abb. 18: Die Dampfdruckkurve von Wasser

a) Meßwerte (44), b) c aus Z_c ber., c) c aus ΔH_m^{gl}

Es hat sich herausgestellt, daß sich dagegen die Siedegleichgewichte von Methanol und Ethanol recht gut mit der Zustandsgleichung (2-58) beschreiben lassen; der maximale Fehler des Dampfdrucks betrug in beiden Fällen etwa 1 bar. Unter den gleichen Bedingungen (alle Parameter an kritische Daten angepaßt) ergibt die Redlich-Kwong-Gleichung eine Abweichung von 12 bar.

2.2.4. Die Wärmekapazität

Die isochore Wärmekapazität C_{vm} ist mit der Zustandsgleichung durch folgende Relation verbunden (eiatomiges Gas):

$$C_{vm} = \frac{3}{2}R + \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \int_0^v P_{att} dv_m \right] \quad (2-63)$$

Wenn die Zustandsgleichung vorliegt, sind zur Berechnung von C_{vm} eine Integration und zwei Differentiationen erforderlich. Dabei wird allerdings die Grenze der Leistungsfähigkeit der Zustandsgleichung (2-58) erreicht, was aus Tab. 8 zu ersehen ist. Es wird hier die isochore molare Wärmekapazität von flüssigem Argon entlang der Dampfdruckkurve angegeben, und zwar erstens die experimentellen Werte (21, 62), zweitens die Resultate aus der Zustandsgleichung (2-58) und drittens die aus der Redlich-Kwong-Gleichung. Die Parameter der Zustandsgleichungen wurden wieder aus den

kritischen Daten errechnet.

Tab. 8: Isochore molare Wärmekapazität von Argon

$\frac{T}{K}$	C_{vm}/R exp.	C_{vm}/R (2-58)	C_{vm}/R RK
90		4,479	6,061
100	2,415	3,685	5,252
110	2,296	3,156	4,616
120	2,118	2,788	4,096
130		2,526	3,652
140	2,037	2,334	3,243

Die Zustandsgleichung (2-58) stellt also einen deutlichen Fortschritt gegenüber der Redlich-Kwong-Gleichung dar, kann aber die Meßwerte für C_{vm} noch nicht befriedigend wiedergeben. Die Divergenz von C_{vm} am kritischen Punkt, die von zahlreichen Autoren vermutet wird (62, S. 88, S. 100), kann von einer analytischen Zustandsgleichung wie (2-58) prinzipiell nicht erfaßt werden.

Es ist dagegen denkbar, daß "corresponding states"-Ansätze auch im kritischen Gebiet erfolgreich eingesetzt werden können (63).

3. Binäre Mischungen

3.1. Thermodynamische Funktionen binärer Mischungen

3.1.1. Berechnungsmethoden

Zwei Verfahren zur Berechnung von Fluid-Phasengleichgewichten sind in den letzten Jahren zu größerer Bedeutung gelangt. Das erste Verfahren ist durch die Verwendung von Aktivitätskoeffizienten gekennzeichnet. Man beschreibt z.B. ein Siedegleichgewicht mit der erweiterten Raoult'schen Gleichung und macht dann gewisse Annahmen über die Abhängigkeit der Gibbs - Exzeßenergie bzw. der Aktivitätskoeffizienten von der Konzentration (74 bis 77). Siedegleichgewichte bei niedrigen Drücken, d.h. bei nahezu idealer Gasphase, lassen sich mit diesem Verfahren sehr gut beschreiben; außerdem ist der mathematische Aufwand sehr gering. Dieser Vorteil geht allerdings bei hohen Drücken verloren, wenn die sog. Poynting-Korrektur nicht mehr vernachlässigt werden darf. Für diese benötigt man im Prinzip die Zustandsgleichung des zu untersuchenden Systems. Die Durchführung der Poynting-Korrektur und das Problem, für überkritische Systeme Referenzzustände zu berechnen (für die Raoult'sche Gleichung), sind in der Literatur schon eingehend diskutiert worden (78, 79 bis 81). Es ist bei diesem Verfahren möglich, die flüssige Phase mit einer anderen Zustandsgleichung zu beschreiben als die Gasphase; dies führt aber zu Schwierig-

keiten in der Nähe des kritischen Punktes einer Mischung, denn dort verschwinden alle Unterschiede zwischen zwei Phasen, und man hätte dann zwei verschiedene Zustandsgleichungen für nur einen Zustand.

Das zweite Verfahren besteht darin, aus der Zustandsgleichung einen Ausdruck für das chemische Potential abzuleiten. Dieser wird dann in weiterführende Rechnungen zur Beschreibung des Phasengleichgewichts eingesetzt. Da eine kontinuierliche Zustandsgleichung gleichermaßen Gase wie Flüssigkeiten beschreiben kann, lassen sich nach diesem Verfahren Siedegleichgewichte, 11-Entmischungen und Gas-Gas-Gleichgewichte mit demselben Formalismus erfassen. Allerdings ist der mathematische Aufwand beträchtlich. Dieses zweite Verfahren hat eine größere Verbreitung erst gefunden, seitdem elektronische Rechenmaschinen zur Verfügung stehen. So gelang es erst 1968 van Konynenburg (82), eine vollständige Beschreibung des Phasenverhaltens binärer Mischungen unter Benutzung der van der Waals-Zustandsgleichung zu geben. Bessere Übereinstimmungen mit experimentellen Daten ließen sich mit der Redlich-Kwong-Gleichung erzielen (83 bis 88). Die Genauigkeit dieser Rechnungen hängt dabei sehr stark von der Qualität der verwendeten Zustandsgleichung ab.

Eine dritte Möglichkeit der Behandlung fluider Mischungen stellen sog. Modellrechnungen dar. Hierbei kann es sich um Computersimulationen oder um analytische Ansätze handeln.

Computersimulationen ermöglichen es, einzelne Zustände eines Systems sehr detailliert zu untersuchen (89); der Rechenzeitbedarf ist aber so groß, daß sich der Einsatz von Simulationen in weiterführenden Rechnungen zur Zeit von selbst verbietet. Bei den analytischen Berechnungsverfahren handelt es sich zumeist um störungstheoretische Ansätze (90). Diese führen im allgemeinen auf Reihenentwicklungen für den Druck, die Helmholtz-Energie oder Exzeßgrößen und können dann nach dem ersten oder zweiten Verfahren abgehandelt werden.

Es soll in den folgenden Kapiteln untersucht werden, wie weit sich die in dieser Arbeit vorgestellte Zustandsgleichung zur Berechnung von Fluid-Phasengleichgewichten eignet. Dabei soll das zweite Verfahren zur Anwendung kommen.

3.1.2. Die Helmholtz-Energie

Als zentrale Größe für die Beschreibung binärer Mischungen im Sinne der Einleitung kann die Helmholtz-Energie dienen. Aus ihr lassen sich alle anderen thermodynamischen Funktionen durch Differentiation gewinnen. Man kann sie auf folgende Weise auf die Zustandsgleichung zurückführen:

Es soll ein zweistufiger Prozeß betrachtet werden: Zunächst sollen die Komponenten der Mischung getrennt und bei einem

so großen Molvolumen V_m^+ vorliegen, daß sie als ideale Gase aufgefaßt werden können. Die Helmholtz-Energie des Systems ist dann

$$A(V^+, T) = n_1 A_1^+(V_m^+, T) + n_2 A_2^+(V_m^+, T) \quad (3- 1)$$

Die Helmholtz-Energien der reinen idealen Gase lassen sich im Prinzip aus der Zustandssumme berechnen (siehe Gleichung (2- 1)!).

Im ersten Schritt werden die beiden Komponenten gemischt:

$$A_{\text{mix}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3- 2)$$

Die Mischung wird dann im zweiten Schritt auf die gewünschte Dichte komprimiert, was den folgenden Beitrag ergibt:

$$A_{\text{comp}} = - \int_{V^+}^V PdV \quad (3- 3)$$

Die gesamte Helmholtz-Energie ergibt sich als Summe dieser drei Beiträge zu

$$A = n_1 A_1^+(V_m^+, T) + n_2 A_2^+(V_m^+, T) - \int_{V^+}^V PdV + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3- 4)$$

Diese Ableitung ist ebenfalls beschrieben in (83) und (84) oder in ähnlicher Form bei van Konynenburg (82). Der Inte-

grand in (3- 4) wird durch die Zustandsgleichung (2-58) gegeben, wobei die Parameter dieser Zustandsgleichung von der Zusammensetzung der Mischung abhängen. Im Prinzip wird also eine Mischung als eine hypothetische reine Substanz aufgefaßt, die durch einen gemittelten Parametersatz (a, b und c) charakterisiert ist; es liegt also eine "one liquid theory" im Sinne von Scott vor (91, 92, 93).

Ausgehend von (3- 4) lassen sich weitere wichtige thermodynamische Größen berechnen, z.B. (94)

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (3- 5)$$

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{A}{T} \right)_{V, n_i} \quad (3- 6)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{j \neq i}} \quad (3- 7)$$

3.1.3. Die Mischungsregeln

Um die Gleichungen (3- 4) und (3- 7) anwenden zu können, müssen die Mischungsregeln für die Parameter a, b und c bekannt sein. Es sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich erstens Eigenschaften isolierter Moleküle (Parameter b und c) und zweitens Eigenschaften von Molekülpaaren (Parameter a bzw. ϵ).

Die Zahl der Freiheitsgrade eines Moleküls oder sein Eigenvolumen sind weitgehend davon unabhängig, wieviele andere Moleküle in der Nähe sind. Daher werden die Mittelwerte für b und c in einer Mischung kaum von der Konfiguration der Moleküle bestimmt, sondern nur von der Zahl der Moleküle, die zu jeweils einer Spezies gehören. Man kann also folgenden Ansatz machen:

$$c = x_1 c_1 + x_2 c_2 \quad (3-8)$$

$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (3-9a)$$

Eine ähnliche lineare Mittelung des Kovolumens wird auch in einigen Veröffentlichungen verwendet, in denen Mischungen harter Kugeln analytisch behandelt werden (95, 96); zusätzlich erhält auch die Zustandsgleichung eine kompliziertere Gestalt. Aus diesen Veröffentlichungen geht aber auch hervor, daß das sehr verbreitete Verfahren, die Moleküldurchmesser σ linear zu mitteln (und nicht die Kovolumina b), zwar vielleicht plausibler erscheint, wahrscheinlich aber keine Vorteile bietet.

Es hat sich allerdings gezeigt, daß b nicht linear vom Molenbruch abhängt (83, 84); bei Stößen zwischen verschiedenartigen Molekülen können andere effektive Moleküldurchmesser gelten als bei Stößen gleichartiger Teilchen. Daher soll für b die folgende quadratische Mischungsregel benutzt

werden:

$$b = x_1^2 b_{11} + 2x_1 x_2 b_{12} + x_2^2 b_{22} \quad (3-9b)$$

Die Indizes beziehen sich auf die Molekülart. b_{11} und b_{22} sind die Kovolumina der reinen Stoffe. b_{12} wird durch eine Kombinationsregel gegeben:

$$b_{12} = (1 - \zeta) \frac{1}{2} (b_{11} + b_{22}) \quad (3-10)$$

ζ ist ein anpaßbarer Parameter. Für $\zeta = 0$ geht (3-9b) in (3-9a) über. Durch eine geeignete Wahl von ζ läßt sich auch die lineare Mittelung der Moleküldurchmesser mit der Regel (3-9b) näherungsweise wiedergeben.

Die Wechselwirkungsenergie ϵ bzw. der Parameter a ist eine Eigenschaft, die einem Molekülpaar zukommt. Ihr Mittelwert in einer Mischung hängt deshalb von der Zahl und der Art der Paarwechselwirkungen ab. Zur Abschätzung dieses Mittelwertes soll eine quasichemische Theorie dienen, d.h., es soll angenommen werden, daß zwischen den Molekülpaaren formal ein chemisches Gleichgewicht besteht:



Weiter soll vorausgesetzt werden, daß beide Molekülsorten für Paarwechselwirkungen mit jeweils gleichartigen Molekülen die gleiche Koordinationszahl z besitzen; lediglich bei

Wechselwirkungen ungleicher Moleküle ist der Größenunterschied zu berücksichtigen. Diese Voraussetzung trifft z.B. auf eine Mischung von Kugelmolekülen zu.

Zur Erfassung des Größenunterschieds wird die Größe s_i eingeführt, die relative Zahl der Kontaktstellen der Molekülspezies i . Jedes Molekül hat zs_i Kontakte. Jede (i,i) -Paarbildung belegt je s_i Kontakte bei den beteiligten Molekülen, so daß sich als Koordinationszahl wieder z ergibt. Für inhomogene Kontakte wird eine andere Kontaktbelegung angenommen. Mit zs_i^* soll die Zahl der Kontakte am Molekül i bezeichnet werden, die bei einer $(1,2)$ -Paarbildung in Anspruch genommen werden. Die s_i^* sollen nun folgenden Bedingungen genügen:

1. $zs_1^* = zs_2^*$ Es bleiben keine Kontakte frei.
2. Wenn $s_1 = s_2$ ist (gleich große Moleküle, Fall der regulären Lösung), soll gelten $s_1^* = s_2^* = s_1$.
3. Für den Grenzfall, daß eine Kugel eine ebene Wand berührt ($s_2 \rightarrow \infty$), soll gelten $s_1^* \rightarrow 2s_1$.

Das System "Kugel und ebene Wand" in der letzten Bedingung erhält man als Grenzfall, wenn man in einer Mischung von Kugelmolekülen das Verhältnis der Moleküldurchmesser gegen ∞ gehen läßt. Der Faktor 2 in dieser Bedingung ist ein Schätzwert. Wie eine einfache geometrische Überlegung zeigt (Abb. 19), ist er im Falle einer ebenen dichtesten Packung der Moleküle exakt, desgleichen im Falle einer kubisch-raum-

zentrierten Packung ($z = 8$). Für eine räumliche dichteste Kugelpackung mit $z = 12$ ist eigentlich ein Grenzwert von $3s_1$ zu erwarten. Tatsächlich liegen aber die Koordinationszahlen in Flüssigkeiten erheblich niedriger als zwölf, so daß auch in räumlichen Systemen der Grenzwert $2s_1$ gerechtfertigt sein dürfte.

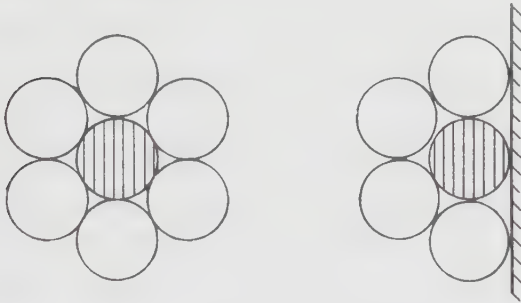


Abb. 19: Die Belegung von Kontaktstellen durch gleichartige oder extrem große Moleküle für eine ebene dichteste Packung der Moleküle

Eine geeignete Funktion für s_i^* , die die oben genannten Bedingungen erfüllt, ist das harmonische Mittel der s_i :

$$s_i^* = \frac{2}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_2}} = \frac{s_1 s_2}{s_m} \quad (3-11)$$

Mit s_m ist der arithmetische Mittelwert der s_i bezeichnet:

$$s_m = \frac{1}{2} (s_1 + s_2) \quad (3-12)$$

Außerdem soll folgende Abkürzung eingeführt werden:

$$\bar{s} = x_1 s_1 + x_2 s_2 \quad (3-13)$$

Es soll nun eine Mischung von N_1 Teilchen der Sorte 1, die durch die Parameter a_{11} und s_1 charakterisiert ist, und von N_2 Teilchen der Sorte 2 (Parameter a_{22} und s_2) betrachtet werden. Die Paar-Wechselwirkungsenergie zwischen ungleichen Molekülen sei ϵ_{12} ($a_{12} = \epsilon_{12}/k$). Unter der Voraussetzung, daß in der Mischung J Paare vom (1,2)-Typ existieren, und daß alle übrigen Kontakte für (1,1)- und (2,2)-Wechselwirkungen benutzt werden, erhält man die in Tab. 9 aufgeführten Werte für die Zahlen der Paarwechselwirkungen. Summiert man diese Werte, so findet man für die Gesamtzahl aller Paarwechselwirkungen den Ausdruck $\frac{z}{2} (N_1 + N_2)$. Dieses Ergebnis hängt nicht mehr von s_1 oder s_2 ab. Die Zahl der zu berücksichtigenden Molekülpaare wird nach dem hier vorgestellten Modell nicht davon beeinflusst, ob man Mischungen verschieden großer Moleküle betrachtet oder reguläre Lösungen.

Tab. 9: Die Zahl der Molekülpaare in einer binären Mischung

Typ	<u>Energie</u> K	Zahl der Paare
(1,1)	$-a_{11}$	$\frac{1}{2} (N_1 s_1 z - z J s_1^*) \frac{1}{s_1}$
(1,2)	$-a_{12}$	$z J$
(2,2)	$-a_{22}$	$\frac{1}{2} (N_2 s_2 z - z J s_2^*) \frac{1}{s_2}$

Für die gesamte konfigurative Energie erhält man aus Tab. 9 den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{U}{k} = & -\frac{z}{2} a_{11} \left(N_1 - J \frac{s_2}{s_m} \right) - z a_{12} J \\ & - \frac{z}{2} a_{22} \left(N_2 - J \frac{s_1}{s_m} \right) \end{aligned} \quad (3-14)$$

Dies läßt sich vereinfachen zu

$$\frac{U}{k} = -\frac{z}{2} (N_1 a_{11} + N_2 a_{22} + J \frac{s_1 s_2}{s_m} \Delta a) \quad (3-15)$$

mit

$$\Delta a = 2a_{12} \frac{s_m}{s_1 s_2} - \frac{a_{11}}{s_1} - \frac{a_{22}}{s_2} . \quad (3-16)$$

Der quasichemische Ansatz besteht nun darin, daß für die "Konzentrationen" der einzelnen Paarwechselwirkungen formal die Gültigkeit eines Massenwirkungsgesetzes angenommen wird:

$$\frac{4J^2}{(N_1 - J \frac{s_2}{s_m})(N_2 - J \frac{s_1}{s_m})} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (3-17)$$

Für ΔG gilt ferner

$$\Delta G \approx \Delta A = \Delta U - T \Delta S . \quad (3-18)$$

Die statistische Thermodynamik ergibt für ΔS

$$\Delta S = k \ln \frac{W''}{W'} . \quad (3-19)$$

W" bedeutet hier die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten der beiden (1,2)-Paare aus der "Reaktionsgleichung", W' die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten des (1,1)- und des (2,2)-Paares. Nun gibt es für ein (i,i)-Paar zs_i mögliche unterscheidbare Konfigurationen, denn jeder Kontaktstelle kann man eine Konfiguration zuordnen. Deshalb findet man für ein (1,2)-Paar $zs_1 + zs_2$ Konfigurationen. Man kann sich das anschaulich so vorstellen, daß man erst das erste und dann das zweite Molekül eines Paares fixiert und das andere Molekül der Reihe nach an alle Kontaktstellen des festgehaltenen Moleküls heranzuführt; man kommt so zu je zs_i möglichen Anordnungen. Wie man sich leicht überlegen kann, wird zwar auf diese Weise jede Konfiguration doppelt gezählt, andererseits bezieht sich diese Abschätzung entsprechend der "Reaktionsgleichung" auf zwei (1,2)-Paare. Man erhält daher für die Entropieänderung

$$\Delta S = k \ln \frac{(s_1 + s_2)^2}{s_1 s_2} \quad . \quad (3-20)$$

Setzt man (3-18) und (3-20) in die Gleichung (3-17) ein und führt man zur Vereinfachung die Größe j

$$j = \frac{J}{N} \quad (N = N_1 + N_2) \quad (3-21)$$

und die Molenbrüche x_1 und x_2 ein, so erhält man schließlich die folgende Gleichung:

$$\frac{4j^2}{(x_1 - j \frac{s_2}{s_m})(x_2 - j \frac{s_1}{s_m})} = \frac{(s_1 + s_2)^2}{s_1 s_2} \exp(-\frac{\Delta U}{kT}) \quad (3-22)$$

Hieraus ergibt sich

$$j^2(\exp(\frac{\Delta U}{kT}) - 1) \frac{s_1 s_2}{s_m^2} + j \frac{s}{s_m} - x_1 x_2 = 0 \quad (3-23)$$

Dies ist eine quadratische Gleichung in j , die immer eine reelle Lösung hat, solange $0 \leq x_i \leq 1$ und $s_i > 0$ gilt. Die physikalisch sinnvolle der beiden Lösungen lautet

$$j = \frac{s_m}{s} \frac{2x_1 x_2}{1 + \sqrt{1 + 4q_1 q_2 (\exp(\frac{\Delta U}{kT}) - 1)}} \quad (3-24)$$

Mit q_i sind in dieser Gleichung "Kontaktzahlbrüche" bezeichnet; ihre Definition lautet

$$q_i = \frac{s_i x_i}{s_1 x_1 + s_2 x_2} \quad (3-25)$$

Wenn man für den Nenner in (3-24) die Abkürzung β einführt, kann man für (3-24) auch schreiben:

$$j = 2x_1 x_2 \frac{s_m}{s} \beta^{-1} \quad (3-26)$$

Zusammen mit (3-15) ergibt sich daraus folgende Formel für den Mittelwert der Konfigurationsenergie:

$$\begin{aligned} \frac{U}{k} &= - \frac{z}{2} N (x_1 a_{11} + x_2 a_{22} + x_1 s_1 q_2 \Delta a \frac{2}{\beta}) \\ &= - \frac{z}{2} N a \end{aligned} \quad (3-27)$$

Aus (3-27) ergibt sich unmittelbar die Mischungsregel für den Parameter a . Die "Reaktionsenergie" ΔU des quasichemischen Gleichgewichts kann man als die Energieänderung betrachten, die die Mischung erfährt, wenn man die "Reaktion" einmal ablaufen läßt, d.h. $J = 1$. Damit liest man aus (3-15) die Beziehung ab

$$\Delta U = -\Delta a \frac{s_1 s_2}{s_m} . \quad (3-28)$$

Diese Theorie stellt eine Erweiterung der "regular solution theory" von Guggenheim dar (97, 98). Im Gegensatz zu Guggenheims eigener Verallgemeinerung auf Moleküle verschiedener Größe, die eher auf Mischungen von Polymeren anwendbar zu sein scheint, behandelt das hier vorgestellte Modell Mischungen von Kugelmolekülen. Wie in den folgenden Kapiteln noch gezeigt wird, lassen sich damit Fluid-Phasengleichgewichte auch von kleinen nicht-sphärischen Molekülen besser beschreiben.

In Analogie zu dem bei Guggenheim beschriebenen Verfahren erhält man als Korrekturterm zum Mischungsanteil der Helmholtz-Energie (vgl. (3-2)):

$$\Delta A_{nr} = \frac{z}{2} RT (n_1 s_1 \ln \frac{\beta - 2q_2}{q_1 \beta} + n_2 s_2 \ln \frac{\beta - 2q_1}{q_2 \beta}) \quad (3-29)$$

Der Index "nr" soll andeuten, daß es sich hierbei um den Beitrag der "nonrandomness" der Mischung handelt. Es sei an dieser Stelle noch auf einen Punkt hingewiesen, der bisher in der Fachliteratur kaum erwähnt worden ist: Bei der Ableitung von (3-27) und (3-29) ist angenommen worden, daß alle möglichen Paarwechselwirkungen auch tatsächlich stattfinden, daß also in der Mischung keine freien Plätze bleiben. Es liegt demnach eine kompakte Flüssigkeit vor. Andererseits sollte die Anordnung der Moleküle im idealen Gas ($\varphi=0$) völlig zufällig sein, also $\Delta A_{nr} = 0$. Dies läßt sich mit (3-29) vereinbaren, indem man die Annahme macht, daß z.B. z eine Funktion der Dichte ist. Dann verschwindet aber die Ableitung von ΔA_{nr} nach dem Volumen nicht mehr; man erhält stattdessen einen zusätzlichen Beitrag zum Druck, den "Nonrandom-Druck" P_{nr} . Das aber bedeutet, daß reine Stoffe und Mischungen nicht mehr mit derselben Zustandsgleichung beschrieben werden können, denn P_{nr} tritt selbstverständlich nicht bei reinen Stoffen in Erscheinung.

Um den Einfluß von P_{nr} abschätzen zu können, wurde für z der folgende Ansatz gemacht:

$$z = 10 \rho^t \quad 0 \leq t \quad (3-30)$$

Mit dieser Funktion für z wurden ΔA_{nr} und P_{nr} ermittelt und in Berechnungen von Phasengleichgewichten eingesetzt. Es wurde dann versucht, durch Variation von t eine möglichst gute Übereinstimmung von Rechnung und Experiment zu erreichen. Dabei zeigte es sich allerdings, daß man für t sehr kleine Werte wählen muß; möglicherweise folgt z sogar einer Heavyside-Schrittfunktion. Das würde bedeuten, daß eine gewisse Assoziation der Moleküle schon bei sehr geringen Dichten einsetzt. Jedenfalls konnte der Einfluß von P_{nr} auf die Berechnung binärer Phasengleichgewichte vernachlässigt werden.

Für die Berechnung des Mittelwertes von a nach der Gleichung (3-27) wird noch die Größe a_{12} benötigt. Sie wird durch folgende Kombinationsregel bestimmt:

$$a_{12} = (1 - \vartheta) \sqrt{\frac{a_{11}a_{22}}{s_1s_2}} s_1s_2/s_m \quad (3-31a)$$

ϑ ist ein anpaßbarer Parameter. Auf Vorschläge von Kohler (99; 100, S. 21) bzw. von Kramer und Herschbach (101) geht folgende Kombinationsregel zurück:

$$a_{12} = (1 - \vartheta) \frac{2}{\frac{1}{a_{11}} + \frac{1}{a_{22}}} \quad (3-31b)$$

Dies ist schon eine Vereinfachung der ursprünglichen Kombinationsregel; eigentlich gehen noch die Polarisierbarkeiten

der beteiligten Moleküle in diese Formel ein. Die nach dieser Regel, dem harmonischen Mittel, berechneten a_{12} sind immer kleiner als das geometrische Mittel (3-31a). δ in (3-31a) ist meist positiv, was eine Korrektur in Richtung auf das harmonische Mittel bewirkt; allerdings kommt auch (3-31b) nicht ohne einen anpaßbaren Parameter aus. Für den weiteren Gang der Berechnungen ist es ohne Bedeutung, für welche Kombinationsregel man sich entscheidet, solange ein anpaßbarer Parameter vorhanden ist. In dieser Arbeit wurde (3-31a) verwendet, weil die Mehrheit der Publikationen auf diesem Gebiet dieser Kombinationsregel den Vorzug gibt.

3.1.4. Die Abschätzung der Kontaktzahl-Verhältnisse

Zur Bestimmung der s_1 , die für die Mischungsregel von a wichtig sind, muß der Frage nachgegangen werden, wieviele Moleküle der Spezies 1 um ein Molekül der Spezies 2 gruppiert werden können, und umgekehrt. Eine Kugel vom Durchmesser σ_1 , die eine Kugel vom Durchmesser σ_2 berührt, bewirkt folgenden ebenen Winkel zwischen der Zentralen und den Tangenten durch den Mittelpunkt der Kugel 2 an die Kugel 1:

$$\omega = \arcsin \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (3-32)$$

Daraus erhält man für den von der Kugel 1 beanspruchten

Raumwinkel

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos\omega) \quad . \quad (3-33)$$

Da der gesamte Raumwinkel einer Kugel 4π beträgt, erhält man das Verhältnis s_2/s_1 zu

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{\Omega}{4\pi z_o} = \frac{1}{2z_o} (1 - \cos \arcsin \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2}) \quad (3-34)$$

$z_o = 14,928$ ist ein Normierungsfaktor, der dafür sorgt, daß im Falle gleich großer Moleküle $s_2 = s_1$ wird. Man sollte in diesem Falle $z_o = 12$ erwarten, die Koordinationszahl in einer dichtesten Kugelpackung, doch ist Gleichung (3-34) nur eine Abschätzung, die nicht in Betracht zieht, daß auch in einer dichtesten Kugelpackung Lücken bleiben. Die Gleichung (3-34) hat zusätzlich den Nachteil, nicht invariant gegen Vertauschung der Moleküle 1 und 2 zu sein; man erhält also zwei verschiedene Funktionen. Es zeigt sich aber, daß der Mittelwert dieser beiden Funktionen recht gut durch den Ausdruck σ_2/σ_1 wiedergegeben werden kann.

Der Einfluß der c-Faktoren wurde durch mehrere Testläufe eines Computer-Programms zur Berechnung von Phasengleichgewichten untersucht und abgeschätzt. Es ergibt sich damit insgesamt folgende Funktion für die s_i :

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{c_1 \sigma_2}{c_2 \sigma_1} = \frac{c_1}{c_2} \sqrt[3]{\frac{b_{22}}{b_{11}}} \quad (3-35)$$

Diese Gleichung ist invariant gegen Vertauschung der Spezies 1 und 2. In die Mischungsregel für a geht nur das Verhältnis s_2/s_1 ein. Die absoluten Werte der s_i werden nicht benötigt. Man darf daher $s_1 = 1$ setzen.

3.1.5. Die Reihenentwicklung von P_{att}

Wie aus (3- 4) hervorgeht, muß für die Berechnung der Helmholtz-Energie und der davon abgeleiteten thermodynamischen Größen die Zustandsgleichung über das Volumen integriert werden. Nun sind aber die Stammfunktionen von P_{att} , dem attraktiven Teil der Zustandsgleichung, nicht in geschlossener Form darstellbar. Eine numerische Quadratur kommt wegen des hohen Rechenzeitbedarfs für eine weiterführende Rechnung (z.B. Phasengleichgewichts-Berechnung) nicht in Frage. Aus diesem Grunde wird eine Reihenentwicklung der Zustandsgleichung benötigt.

Eine Entwicklung der Zustandsgleichung in eine mehrdimensionale Taylorreihe scheidet wegen der sehr umständlichen Berechnung ihrer Koeffizienten und der schlechten Approximationseigenschaften aus; im Vergleich zu anderen Verfahren würde man bei gleicher Genauigkeit sehr viel mehr Terme benötigen.

Um die Extrapolationsfähigkeit der Reihenentwicklung von

P_{att} zu gewährleisten, ist es wünschenswert, daß die Grenzwerte von Originalfunktion und Näherung für unendlich hohe Temperaturen und Molvolumina übereinstimmen. Zur Approximation bieten sich besonders zwei Verfahren an, nämlich die kontinuierliche Fehlerquadratmethode nach Gauss unter Verwendung von Orthonormalpolynomen und die gleichmäßige Approximation nach Tschebyscheff. Beide Verfahren approximieren eine Funktion in einem vorgegebenen Intervall. Das Verfahren von Tschebyscheff würde von vorneherein die Grenzwert-Bedingungen einhalten, gleichzeitig aber auch dem anderen Rand des Approximationsintervalls ein zu großes Gewicht beimessen. Aus diesem Grunde soll das Verfahren von Gauss verwendet werden, und zwar auf folgende Weise:

Die Grenzen, innerhalb derer P_{att} approximiert werden soll, lauten:

$$0 \leq \varphi \leq \frac{2}{3} \qquad 0 \leq \frac{1}{T} \leq \frac{5}{2} \qquad 0 \leq c-1 \leq \frac{1}{2}$$

Das dadurch definierte Intervall umfaßt für die meisten Substanzen, die mit der Zustandsgleichung (2-58) beschrieben werden können, den gesamten fluiden Zustandsbereich, soweit er zur Zeit experimentell zugänglich ist. Eine geringfügige Überschreitung der Intervallgrenzen beim Einsatz der Reihenentwicklung von P_{att} ist aber durchaus zulässig.

Als Abkürzung für die temperaturabhängige Teilfunktion von P_{att} wird wieder die Funktion $\Psi(\varphi, \tilde{T})$ verwendet (vgl. Kapitel 2.1.1.!), hier aber zusammen mit der Dreikörper-Korrektur:

$$\Psi(\varphi, \tilde{T}) = \frac{\tilde{T} + \lambda \varphi}{y} \left(\exp\left(\frac{y}{\tilde{T} + \lambda \varphi}\right) - 1 \right) \quad (3-36)$$

Durch die folgende Gleichung wird eine Funktion $K(\varphi, \tilde{T}, c)$ definiert, die ihrerseits eine Potenzreihe in $(c-1)$ darstellt:

$$-P_{att} \frac{bc^2}{Ra\varphi^2} = c^2 I_1(\varphi) + h_o \gamma^2 (\Psi(0, \tilde{T}) - 1) + \frac{2}{T} K(\varphi, \tilde{T}, c) \quad (3-37)$$

$$K(\varphi, \tilde{T}, c) = K_0(\varphi, \tilde{T}) + (c-1)K_1(\varphi, \tilde{T}) + \dots \quad (3-38)$$

Mit diesem Ansatz sind die Grenzwert-Bedingungen erfüllt. Die Funktion $K(\varphi, T, c)$ wurde für eine größere Anzahl von c -Werten zweidimensional durch Orthonormalpolynome angenähert. Bezeichnet man mit $L_i(x)$ das auf das Intervall $[0;1]$ transformierte i -te Legendre-Polynom, so ergeben sich die Koeffizienten der Orthonormal-Entwicklung von K zu

$$D_{ij}(c) = \int_0^{\frac{2}{3}} \int_0^{\frac{2}{3}} \frac{3}{2} L_i\left(\frac{3}{2}\varphi\right) \frac{2}{5} L_j\left(\frac{2}{5\tilde{T}}\right) K(\varphi, \tilde{T}, c) d\varphi d\frac{1}{\tilde{T}} \quad (3-39)$$

Die Integration wurde numerisch nach dem Verfahren von Romberg ausgeführt. Der komplizierte Integrand in (3-39) machte ein sehr aufwendiges, laufzeitoptimiertes Computerpro-

gramm zur Berechnung der D_{ij} erforderlich (ORTHO2), um die Rechenzeit in vertretbaren Grenzen zu halten. Als Ergebnis dieser Rechnungen erhält man für jeden c -Wert einen Koeffizientensatz $\{D_{ij}(c)\}$. Es gilt also:

$$-P_{att} \frac{bc^2}{Ra\varphi^2} = c^2 I_1(\varphi) + h_0 \gamma^2 (\Psi(0, \tilde{T}) - 1) + \frac{\varphi}{\tilde{T}} \sum_{j=0}^{j_{\max}} \sum_{i=0}^{i_{\max}} D_{ij} \frac{3}{2} L_1\left(\frac{3}{2}\varphi\right) \frac{2}{5} L_j\left(\frac{2}{5\tilde{T}}\right) \quad (3-40)$$

Die Orthonormalpolynome $L_i(x)$ sind im Anhang aufgeführt. Die D_{ij} sind voneinander unabhängig; bei einer Änderung der Zahl der Entwicklungsterme ($i_{\max}$ bzw. $j_{\max}$) müssen also nicht alle D_{ij} neu berechnet werden, wie es im Falle einer Entwicklung in eine Potenzreihe wäre. Dies erleichtert es sehr, die optimalen Werte für $i_{\max}$ und $j_{\max}$ zu finden.

Es ist recht einfach, auch mit einer relativ kleinen Zahl von Entwicklungstermen das PVT-Verhalten, also die Zustandsgleichung selbst zu approximieren. Eine aufschlußreichere Prüfung der Qualität der Näherungsfunktion besteht darin, aus ihr die kritische Temperatur, den kritischen Druck und die kritische Dichte zu berechnen. Dies ist für verschiedene Werte von c durchgeführt worden. In Tab. 10 ist dargestellt, welchen Einfluß die Zahl der Entwicklungsterme auf die Wiedergabe der kritischen Daten von Argon ($c = 1$) hat.

Tab. 10: Reduzierte kritische Daten für die Approximationsfunktion bei $c = 1$ in Abhängigkeit von der Zahl der Entwicklungsterme

$j_{\max}$	$i_{\max}$	$\tilde{T}_c$	ϑ_c	z_c
3	9	1,44817007	0,22337051	0,29031548
4	8	1,45646576	0,22305179	0,29131505
4	9	1,45661055	0,22324591	0,29121304
5	7	1,45563064	0,22257296	0,29187108
5	8	1,45557285	0,22309076	0,29122155
5	9	1,45568252	0,22323784	0,29114447
6	7	1,45562412	0,22257479	0,29186863
6	8	1,45556651	0,22309105	0,29122105
6	9	1,45567578	0,22323753	0,29114430
7	7	1,45563803	0,22256933	0,29187529
7	8	1,45557986	0,22309043	0,29122160
7	9	1,45569059	0,22323889	0,29114381
...	...	...	...	...
∞	∞	1,45570257	0,22320809	0,291193

Auf Grund dieser Tabelle wurde $i_{\max} = 9$ und $j_{\max} = 5$ gewählt.^{+) Es stellte sich heraus, daß die durch diese Zahlen charakterisierte Näherungsfunktion selbst bei den isochoren Wärmekapazitäten um weniger als 0,4% von der Originalfunk-}

^{+) unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeiten für T_c und V_{mc}}

tion (2-58) abweicht.

Die D_{ij} hängen nur wenig von c ab. Sie können mit genügender Genauigkeit entsprechend der Gleichung (3-38) durch ein Ausgleichspolynom dritten Grades wiedergegeben werden,

$$D_{ij}(c) = \sum_{k=0}^3 P_{ijk}(c-1)^k, \quad (3-41)$$

wobei $P_{ij0} = D_{ij}(1)$ festgelegt wurde. Der D-Koeffizientensatz von Argon ($c = 1$) geht also unverändert in die endgültige Näherungsfunktion ein.

Für die weitere Anwendung der Zustandsgleichung ist es jedoch unpraktisch, vor jeder Berechnung des Druckes oder einer davon abgeleiteten Größe erst die Werte der Orthonormalpolynome $L_i(x)$ ermitteln zu müssen. Deshalb wurde die Approximationsfunktion aus der Orthogonal-Darstellung mit den Koeffizienten P_{ijk} in die Normalform eines Polynoms transformiert, d.h. in eine zweidimensionale Potenzreihe in φ und $\frac{1}{T}$:

$$\begin{aligned} -P_{\text{att}} \frac{bc^2}{Ra\varphi^2} &= c^2 I_1(\varphi) + h_0 \gamma^2 (\psi(0, \tilde{T}) - 1) \\ &+ \sum_{k=0}^3 \sum_{j=1}^6 \sum_{i=1}^{10} P_{ijk}(c-1)^k \tilde{T}^{-j} (i+1) \varphi^i \end{aligned} \quad (3-42)$$

Nun ist $c^2 I_1$ selbst ein Polynom in φ und kann deshalb in

die Dreifachsumme einbezogen werden:

$$-P_{att} \frac{bc^2}{Ra\varphi^2} = h_o \gamma^2 \Psi(0, \check{T}) + \sum_{k=0}^3 \sum_{j=0}^6 \sum_{i=1}^{10} p_{ijk} (c-1)^k \check{T}^{-j} (i+1) \varphi^i \quad (3-43)$$

In dieser Darstellung sind die Koeffizienten p_{i00} mit den h_i der Gleichung (2-58) identisch. Zur Vereinfachung sollen die Dreifachsummen in (3-43) und den davon abgeleiteten Beziehungen mit dem Symbol F_t bezeichnet werden. Dabei soll der Index t anzeigen, daß jeder Term der Potenzreihe mit t zu multiplizieren ist, also

$$F_t = \sum_{k=0}^3 \sum_{j=0}^6 \sum_{i=1}^{10} p_{ijk} (c-1)^k \check{T}^{-j} \varphi^i t \quad (3-44)$$

Man kann deshalb für die Zustandsgleichung (2-58) schreiben:

$$P = \frac{RT}{b} \varphi \left[1 + cc_o \frac{4\xi - 2\xi^2}{(1-\xi)^3} - \frac{Ra}{b} \varphi^2 \frac{1}{c^2} \cdot \left[h_o \gamma^2 \Psi(0, \check{T}) + F_{i+1} \right] \right] \quad (3-45)$$

In dieser Form kann die Zustandsgleichung ohne große Schwierigkeiten differenziert oder integriert werden.

3.2. Phasengleichgewichte in binären Mischungen

3.2.1. Thermodynamische Grundlagen

Die Bedingungen für das Phasengleichgewicht in einer binären Mischung lauten (94):

$$\left. \begin{aligned} \mu_1'(V_m', T', x_1') &= \mu_1''(V_m'', T'', x_1'') \quad i = 1, 2 \\ P'(V_m', T', x_1') &= P''(V_m'', T'', x_1'') \\ T' &= T'' \end{aligned} \right\} \quad (3-46)$$

Über die Beziehungen (3-4) und (3-7) kann das chemische Potential aus (3-45) abgeleitet werden. Man findet

$$\begin{aligned} A &= n_1 A_1^+ + n_2 A_2^+ + nRT \left[\ln \frac{V^+}{V} + cc_o \frac{4\xi - 3\xi^2}{(1-\xi)^2} \right] \\ &\quad - nRa\varphi \frac{1}{c^2} \left[h_o \gamma^{2\tilde{T}} \left(\exp\left(\frac{1}{\tilde{T}}\right) - 1 \right) + F_1 \right] \\ &\quad + nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad (3-47)$$

$$\begin{aligned} \mu_i &= A_i^+ + RT \left[\ln \frac{x_i V^+}{V} + cc_o \frac{\xi}{(1-\xi)^2} \left[\left(1 + \frac{n}{c} \frac{\partial c}{\partial n_i}\right) \right. \right. \\ &\quad \cdot (4-3\xi) + \frac{n}{b} \frac{\partial b}{\partial n_i} \frac{4-2\xi}{1-\xi} \left. \right] - \frac{a}{c\tilde{T}} \left[\left(1 - \frac{n}{c} \frac{\partial c}{\partial n_i}\right) \right. \\ &\quad \cdot (h_o \gamma^{2\tilde{T}} \psi(0, \tilde{T}) + F_1) + \frac{n}{b} \frac{\partial b}{\partial n_i} (h_o \gamma^{2\tilde{T}} \psi(0, \tilde{T}) + F_{i+1}) \end{aligned}$$

$$+ \left(\frac{n}{a} \frac{\partial a}{\partial n_i} - \frac{n}{c} \frac{\partial c}{\partial n_i} \right) (h_o \gamma^2 \exp(\frac{1}{T}) + F_{j+1}) \\ + \frac{n}{c-1} \frac{\partial c}{\partial n_i} (-2,791264(c-1)h_o \gamma \psi(0, \tilde{T}) + F_k) \Bigg] \Bigg] \quad (3-48)$$

Der Faktor 2,791264 ergibt sich aus der Definitionsgleichung von γ . Bei der Differenzbildung $\mu_i'' - \mu_i'$ fallen alle Terme fort, die die Größen V^+ oder A_1^+ enthalten. Die Parameter a , b und c in (3-48) sind entsprechend den Mischungsregeln zu berechnen. Für die Ableitungen der Parameter nach den Molzahlen findet man:

$$\frac{\partial a}{\partial n_i} = \frac{1}{n} (a_{ii} - a_{kk}) x_k + \Delta a_{si} q_k \frac{\beta(x_k - x_i) - 2(q_i - x_i)}{\beta(\beta-1)} \quad (3-49)$$

$$\frac{\partial b}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} (nb) = b_{ii} + x_k^2 (2b_{12} - b_{11} - b_{22}) \quad (3-50)$$

$$\frac{\partial c}{\partial n_i} = \frac{1}{n} x_k (c_i - c_k) \quad (3-51)$$

Zur Abkürzung ist hier $3-i = k$ gesetzt worden; i kann die Werte 1 und 2 annehmen.

Nach der Phasenregel von Gibbs besitzt ein binäres System, welches aus zwei Phasen besteht, zwei thermodynamische Freiheitsgrade. Von den sechs Variablen, die das Phasengleichgewicht beschreiben sollen ($V_m'', V_m', T'', T', x_1'', x_1'$), sind also zwei frei wählbar. Damit ist das Gleichungssystem (3-46) genau determiniert.

3.2.2. Anmerkungen zur Programmierung

Für die Berechnung der Parameter der Zustandsgleichung wurde zunächst das Hauptprogramm REDUC geschrieben. Es liest die kritischen Drücke und Temperaturen der Mischungskomponenten ein, wahlweise einen Festwert für c , die kritische Dichte oder zusätzliche PVT-Daten, und ermittelt daraus die Parameter. Diese können dann noch nachträglich durch Siedegleichgewichtsdaten oder weitere PVT-Daten modifiziert werden. Aus Druck, Temperatur und Zusammensetzungen von mindestens zwei koexistierenden Phasen werden anschließend die binären Anpassungsparameter ζ und ϑ bestimmt (Es können auch feste Werte vorgegeben werden). Der vollständige Parametersatz wird dann an die nachfolgenden Programme weitergereicht. Das Programm REDUC benötigt auf dem Computersystem TR 440 zwischen 4 und 7s.

Das Hauptprogramm PX3P dient zur Berechnung von isothermen P-x-Diagrammen. Diesem Programm wird die Temperatur fest vorgegeben. Als zweiter freier Parameter wird der Druck in kleinen Schritten geändert. Für jeden Druck werden aus dem Gleichungssystem (3-46) die Molenbrüche der koexistierenden Phasen x_1' und x_1'' berechnet, und zwar wurde hierfür eine zweidimensionale Variante der Regula falsi verwendet. Es zeigte sich, daß diese in Bezug auf Unempfindlichkeit gegen Rechenungenauigkeiten, Konvergenzradius und effektive Konvergenzgeschwindigkeit einem modernen Programm zur Lösung

nichtlinearer Gleichungssysteme aus der öffentlichen Programm-bibliothek des Rechenzentrums der Universität (Newton-Verfahren) bei weitem überlegen ist.

Im Verlaufe der Rechnung ist es immer wieder notwendig, für einen vorgegebenen Parametersatz aus dem Druck das Molvolumen zu ermitteln; diese Umkehrung der Zustandsgleichung wurde iterativ durchgeführt. Es kann geschehen, daß man zu einem Druck drei Lösungen für das Molvolumen findet. Die Auswahl des geeigneten Molvolumens hängt davon ab, ob man es mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase zu tun hat: Von den drei Molvolumina ist das kleinste als Flüssigkeitsvolumen, das größte als Gasvolumen und das mittlere als instabiles Volumen aufzufassen.

Es ist im Prinzip möglich, anstelle des Druckes eine andere Größe als Laufvariable bei der Berechnung eines P-x-Diagramms zu verwenden. Über die Vor- und Nachteile der verschiedenen Möglichkeiten ist schon an einer anderen Stelle berichtet worden (83, S. 17). Wenn zu einem Druck zwei verschiedene Konzentrationspaare existieren, die die Gleichgewichtsbedingungen (3-46) erfüllen, wie es im Falle der Azeotropie geschehen kann, findet das Programm PX3P zunächst nur jeweils eines dieser Paare. Um das Gleichgewichtsdiagramm des Systems vollständig zu erhalten, muß dann das Programm zweimal mit verschiedenen Anfangswerten gestartet werden. Die Ergebnisse der beiden Programmläufe können

anschließend von einem weiteren Computerprogramm kombiniert werden (Hauptprogramm COMBI).

In der Nähe von kritischen Punkten und azeotropen Punkten sowie an den Grenzen des Konzentrationsbereichs nähern sich die Konzentrationen der koexistierenden Phasen einander. Es kommt dann bei der Berechnung der chemischen Potentiale durch die Bildung von Differenzen ähnlicher Zahlen zu Rechenungenauigkeiten, die schließlich die Konvergenz verhindern. Aus diesem Grunde endet der Lauf des Such-Unterprogramms kurz vor dem Erreichen eines solchen Punktes; die berechnete Gleichgewichtskurve weist dann an dieser Stelle eine Unterbrechung auf.

Das Programm PX3P berechnet und zeichnet in einem Durchgang etwa 50 bis 70 (P, x'_i, x''_i) -Datentripel. Der Rechenzeitbedarf auf dem Computer TR 440 liegt bei ungefähr 70 bis 120 s.

Aus einer Folge von P-x-Diagrammen für verschiedene Temperaturen läßt sich das P-T-Diagramm konstruieren. Auf diese Weise wurden für einige ausgewählte Systeme die kritischen Kurven ermittelt. Die Dampfdruckkurven wurden mit einem speziell dafür erstellten Programm (PT3P) berechnet.

3.2.3. Anwendungsbeispiele

Die Leistungsfähigkeit der Zustandsgleichung bei der Berechnung von Fluid-Phasengleichgewichten soll an einigen Beispielen gezeigt werden. In den meisten Fällen wurden die binären Parameter δ und ξ an zwei experimentelle Punkte aus dem isothermen P-x-Diagramm angepaßt, für das die Rechnung vorgenommen werden sollte; die jeweils gültigen Werte der Parameter sind für jedes System als Zahlenpaar (δ/ξ) angegeben.

Die Parameter der reinen Stoffe wurden im allgemeinen nur aus den kritischen Daten berechnet. Das Hinzunehmen von Dampfdruckwerten oder weiteren PVT-Daten hat - von wenigen Ausnahmen abgesehen - nur einen geringen Einfluß auf die Parameter und ändert nicht viel am Aussehen der P-x-Diagramme.

In den folgenden Abbildungen stellen die markierten Punkte experimentelle Daten dar. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis der Rechnungen.

Der einfachste Fall eines isothermen P-x-Diagramms liegt wohl bei dem System n-Heptan/Cyclohexan (39) vor (Abb. 20). Die Gasphase ist nahezu ideal. Die niedrigen Werte der Parameter (0,00279/0,0) bewirken, daß die Siedekurve nahezu linear zwischen den Werten der beiden Dampfdruckkurven verläuft.

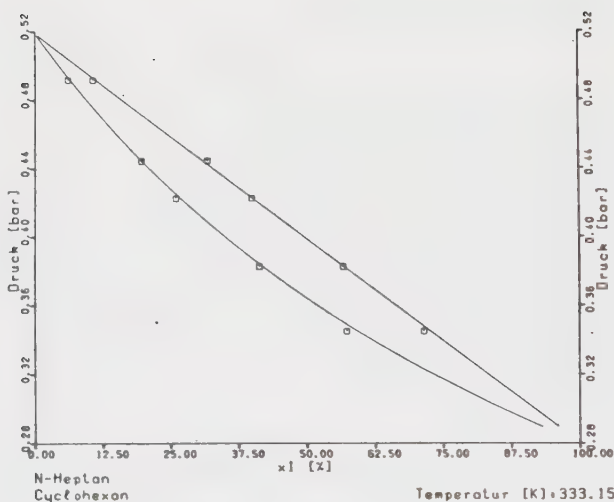


Abb. 20

Bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur der flüchtigeren Komponente besitzen die Phasengleichgewichtskurven eine charakteristische Schleifenform, die auf das Phänomen der retrograden Kondensation hinweist. Die Abb. 21 und 22 zeigen den Druck bzw. das Molvolumen der flüssigen Phase als Funktion des Molenbruchs für das System Methan/n-Heptan (0,0075/-0,0887). Die Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Werte (112) ist recht gut. Dagegen ist das Ergebnis, das man mit dem erweiterten quasichemischen Modell von Guggenheim erhält (97), etwas unbefriedigend (Abb. 23).

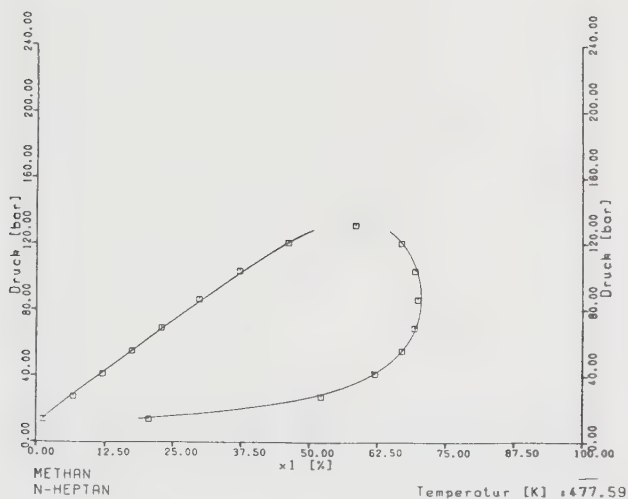


Abb. 21

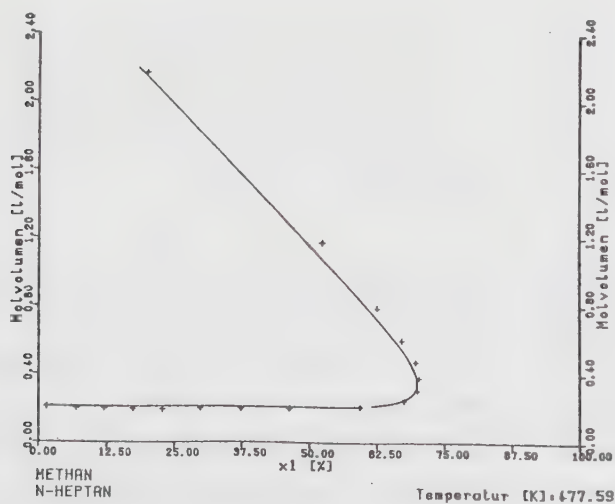


Abb. 22

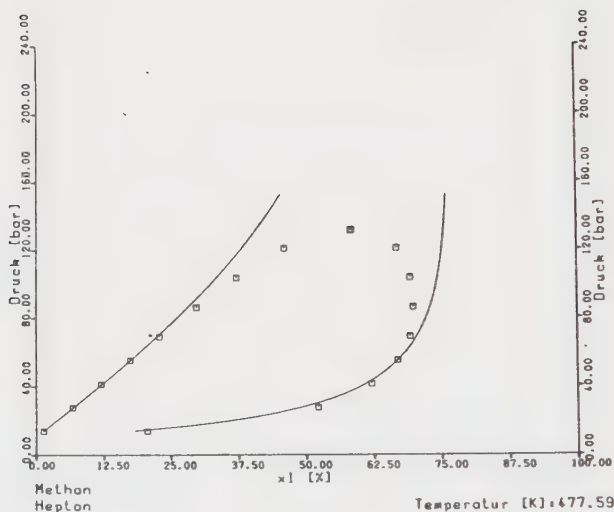


Abb.23

Eine Vergrößerung von ϑ , also eine Schwächung der (1,2)-Wechselwirkung, läßt zunächst die P-x-Schleifen schmaler werden. Dies wird am Beispiel $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ deutlich (113). Abb. 24 stellt den unterkritischen Fall dar, Abb. 25 den überkritischen (0,0875/-0,0824).

Eine weitere Schwächung der (1,2)-Wechselwirkung führt zur Ausbildung von positiver Azeotropie. Das Verhalten azeotroper Mischungen bei höheren Drücken läßt sich am Beispiel des Systems $\text{Ethan}/\text{H}_2\text{S}$ zeigen (0,1447/-0,2277). Auch hier findet man eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Kurven mit den Meßwerten (114). Beim Überschreiten der kritischen Temperatur des Ethans löst sich die rechte (ethan-

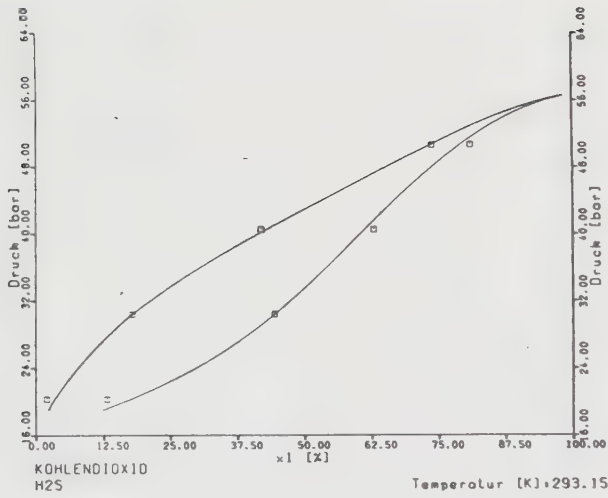


Abb. 24

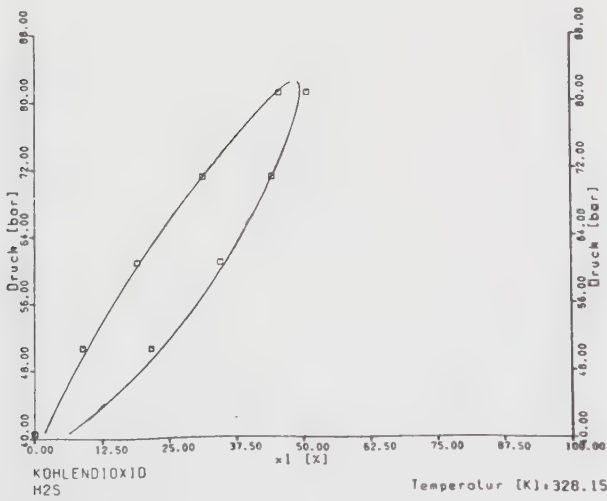


Abb. 25

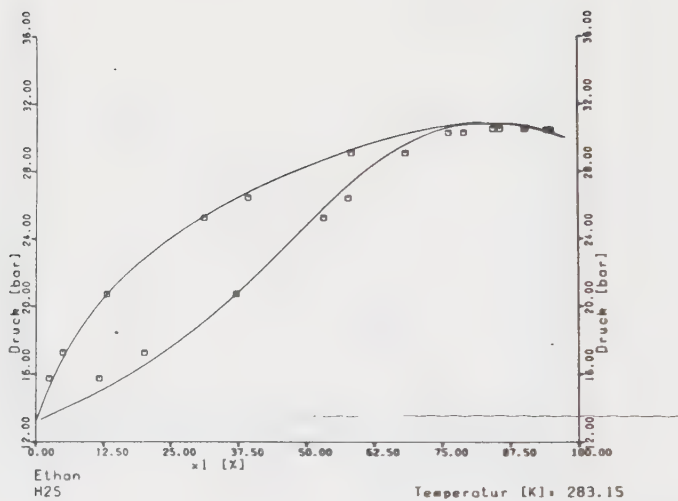


Abb. 26

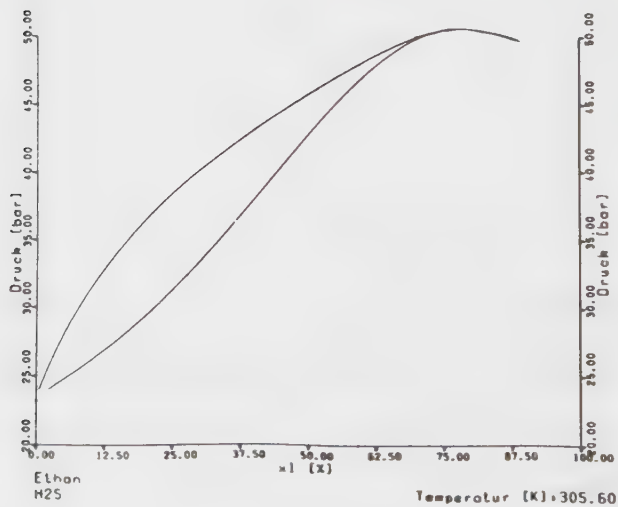


Abb. 27

reiche Seite) Teilkurve des P-x-Diagramms von der Ordinate ab (Abb. 27), zieht sich dann auf einen Punkt zusammen (kritisches Azeotrop) und verschwindet schließlich vollkommen. Die linke Teilkurve entwickelt sich zu einer ähnlichen Schleife, wie man sie für das System $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ findet, wobei als Zwischenstufe Gleichgewichtskurven mit einer Spitze auftreten (Abb. 28). Leider erstrecken sich die Messungen von Kay und Brice (115) nicht weit genug in das kritische Gebiet hinein, so daß nicht immer experimentelle Vergleichswerte für die Rechnungen standen. Es zeigte sich jedoch, daß die berechnete kritische Kurve die Meßwerte (39) sehr gut wiederzugeben vermag (Abb. 29). § und § wurden dabei von den Rechnungen für das P-x-Diagramm bei 283,15 K übernommen.

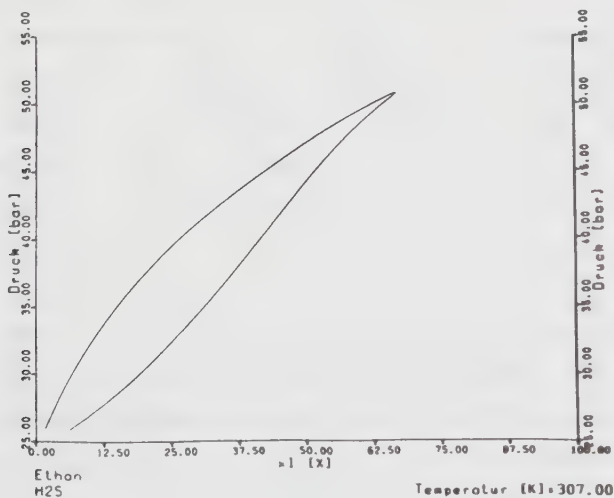
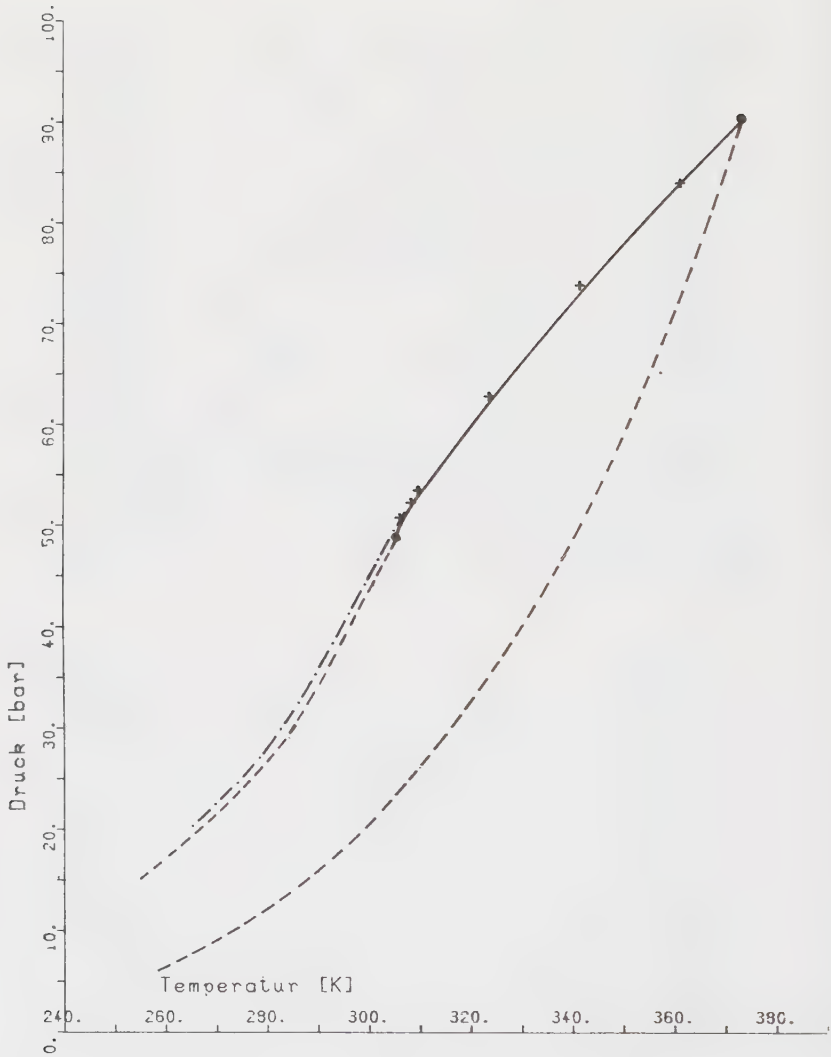


Abb. 28



Ethan/H₂S

Abb. 29

- KRITISCHE KURVE
- - - DAMPFDRUCKKURVEN
- · - AZEOTROPE

Das System Ethan/HCl zeigt ebenfalls positive Azeotropie. Bei niedrigen Temperaturen ähneln die P-x-Diagramme denen des Systems Ethan/H₂S. Die etwas größeren Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Werten (39), die in Abb. 30 sichtbar werden, sind wahrscheinlich auf das Dipolmoment von HCl zurückzuführen. Für die anpaßbaren Parameter findet man (0,0877/0,0). Bei höheren Temperaturen treten jedoch Unterschiede zum System Ethan/H₂S auf: Die Temperatur des kritischen Azeotrops liegt nämlich niedriger als die kritische Temperatur des Ethans. Aus diesem Grunde zerfällt das P-x-Diagramm des Ethan/HCl-Systems bei gewissen Temperaturen in zwei getrennte Teilkurven, wie es in Abb. 31 dargestellt ist. Bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur von Ethan verschwindet die rechte Teilkurve; die linke entwickelt sich ähnlich wie im System Ethan/H₂S. Die berechnete kritische Kurve stimmt mit den Meßwerten recht gut überein. Dies gilt besonders, wenn man bedenkt, daß die anpaßbaren Parameter für eine Temperatur von 243,15 K bestimmt worden sind, die kritische Kurve aber oberhalb von 295 K verläuft.

Bei genügend großen δ -Werten oder bei gewissen Größenunterschieden der Moleküle der beiden Mischungskomponenten kann es zu einer 11-Entmischung (Mischungslücke) kommen. Ein schönes Beispiel dafür stellt das System n-Pentan/n-Perfluorpentan (39) dar. Sowohl die beiden lg-Teilkurven als auch das 11-Phasengleichgewicht sind mit dem Programm PX3P

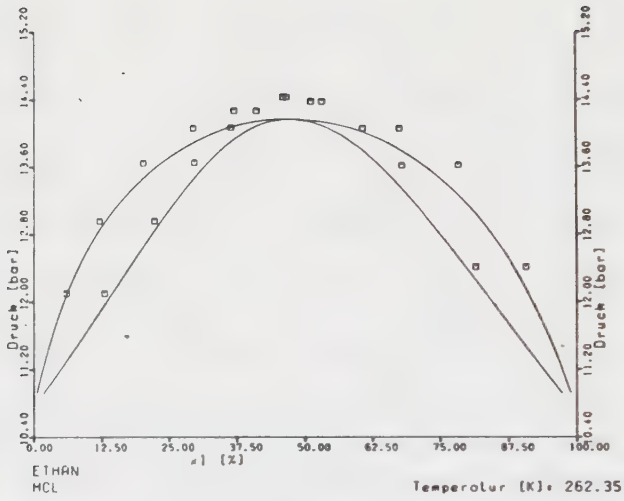


Abb. 30

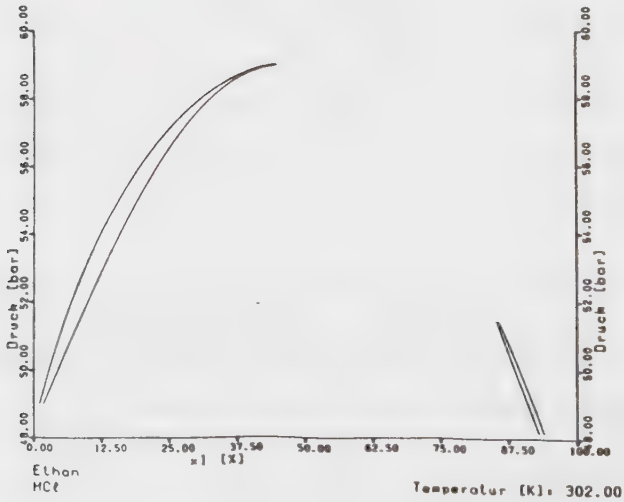
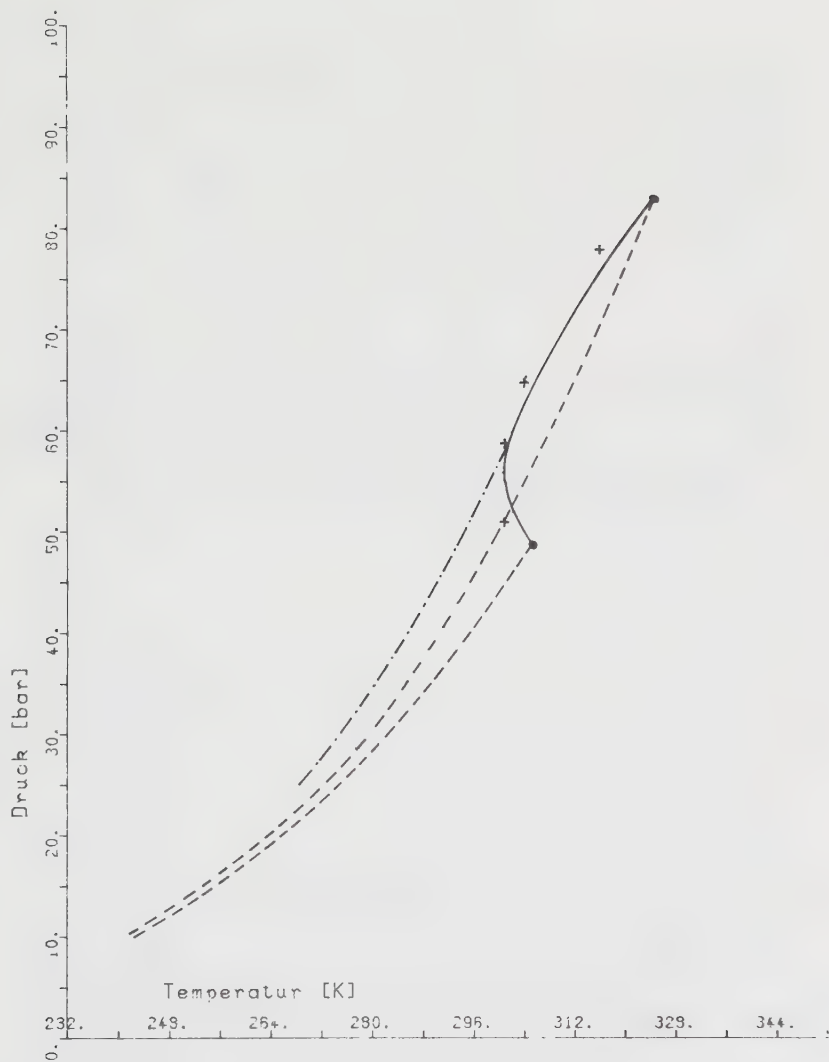


Abb. 31



Ethanol/HCl

Abb. 32

- KRITISCHE KURVE
- - - DAMPFDRUCKKURVEN
- · - AZEOTROPE

berechnet worden ($+0,0384/0,5568$). Das Suchprogramm bricht nicht automatisch beim Erreichen der Dreiphasenlinie 1lg ab, sondern verfolgt die Gleichgewichtskurven noch ein Stück in das metastabile Gebiet hinein, wie es in Abb. 33 dargestellt ist. Auch hier findet man wieder eine recht gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment.

Das System CF_4 /Ethan ist auch bei hohen Drücken untersucht worden (102); man findet auch hier eine 11-Entmischung. In Abb. 34 sind die Meßwerte und die berechneten Werte ($0,0862/-0,0499$) einander gegenübergestellt.

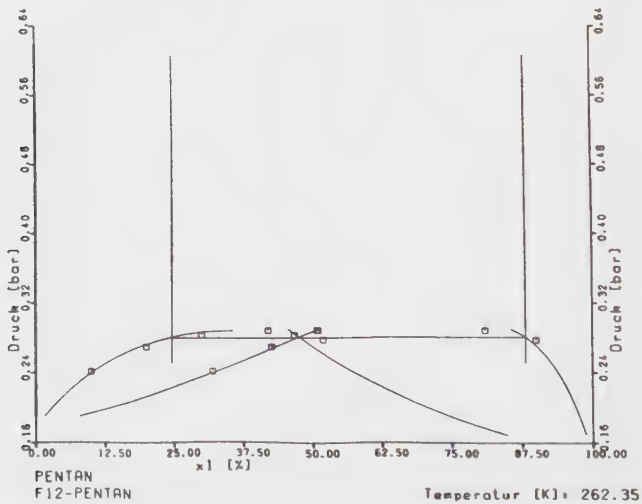


Abb. 33

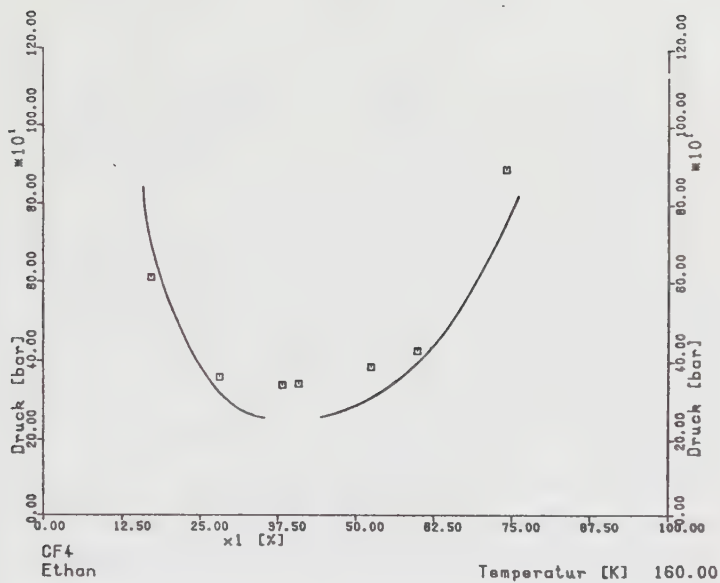


Abb. 34

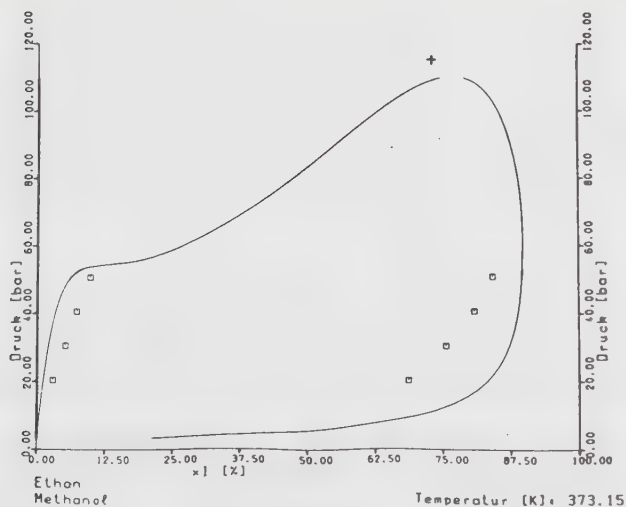
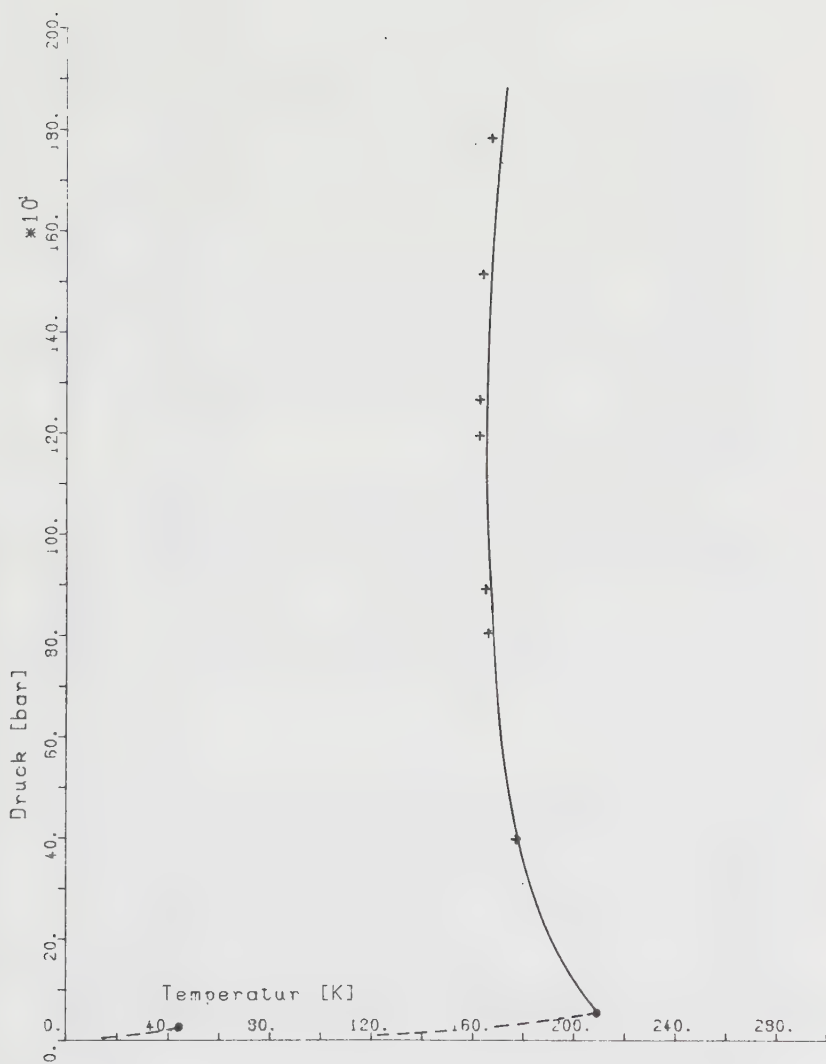


Abb. 35

Eine Vergrößerung von δ bewirkt im allgemeinen eine Verschiebung der kritischen Kurve der ll-Gleichgewichte zu höheren Temperaturen. Gelangt diese in die Nähe des kritischen Punktes einer Mischungskomponente, so kann es zu einer Verschmelzung mit der kritischen Kurve der Flüssigkeit-Gas-Gleichgewichte kommen, so daß ein kontinuierlicher Übergang zwischen ll- und lg-Phasengleichgewichten entsteht. In diesem Fall findet man in der Nähe des kritischen Punktes der niedriger siedenden Substanz eine weitere kritische Kurve, welche einem lg-Phasengleichgewicht entspricht. Leider gibt es kaum Publikationen, in denen sowohl für dieses Phasengleichgewicht als auch für das ll-Gleichgewicht Meßwerte angegeben werden.

Abb. 35 zeigt das P-x-Diagramm des Systems Ethan/Methanol bei 373,15 K, also oberhalb der kritischen Temperatur von Ethan (0,0460/0,0). Die Meßdaten im Niederdruckbereich stammen von Ma und Kohn (103). Der berechnete kritische Punkt stimmt mit den Ergebnissen von Alwani und Schneider recht gut überein (104).

Sehr große δ -Werte oder sehr unterschiedliche Molekülgrößen führen schließlich zur Ausbildung von Gas-Gas-Gleichgewichten. Im System Neon/Krypton, welches Gas-Gas-Gleichgewichte zweiter Art zeigt, wendet sich die kritische Kurve, ausgehend vom kritischen Punkt des Kryptions, zunächst zu niedrigeren Temperaturen, durchläuft dann ein Temperaturminimum



Neon/Krypton

Abb. 36

— KRITISCHE KURVE
 --- DAMPFD RUCK KURVEN

und verläuft schließlich mit sehr großer Steigung in Richtung auf höhere Temperaturen (Abb. 36). Die experimentellen Daten stammen von Trappeniers und Schouten (105). Die berechnete kritische Kurve $(-0,07/-0,10)$ weicht ein wenig von den Meßwerten ab, doch ist dies sehr verständlich, wenn man die hohen Drücke und die große Steigung der kritischen Kurve berücksichtigt. Die binären Parameter wurden aus dem Siedegleichgewicht bei 178,15 K (bei ca. 200 bar) bestimmt. Immerhin gelingt es damit, den kritischen Doppelpunkt auf 3 K genau vorauszusagen.

Die folgenden Abbildungen zeigen einige isotherme P-x-Diagramme des Neon/Krypton-Systems. Bei 133,16 K (Abb. 37) liegt eine sehr geringe Mischbarkeit der beiden Komponenten vor. Die Gleichgewichtskurven enden auf der Kristallisationsfläche.

Bei höheren Temperaturen, mit verringertem Abstand vom kritischen Doppelpunkt, schnürt sich die Gleichgewichtskurve in der Mitte ein (Abb. 38 und 39). Jenseits des kritischen Doppelpunktes findet man im P-x-Diagramm zwei getrennte Teilkurven (Abb. 40), von denen die obere mit steigenden Temperaturen sehr schnell zu hohen Drücken hin verschoben wird. Bei 178,15 K ist nur noch die lg-Teilkurve vermessen (Abb. 41).

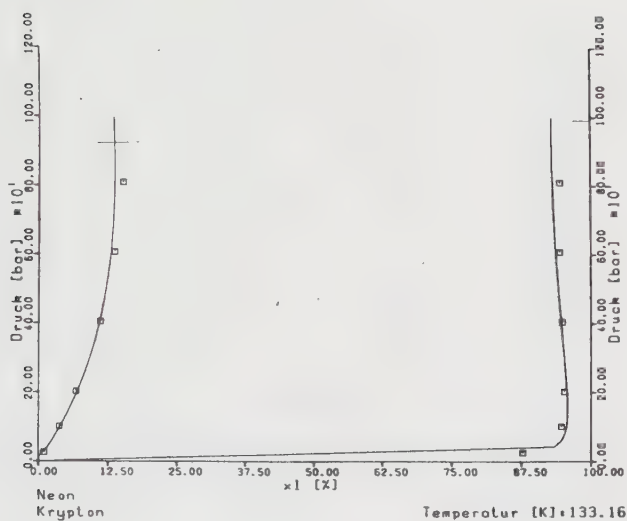


Abb. 37

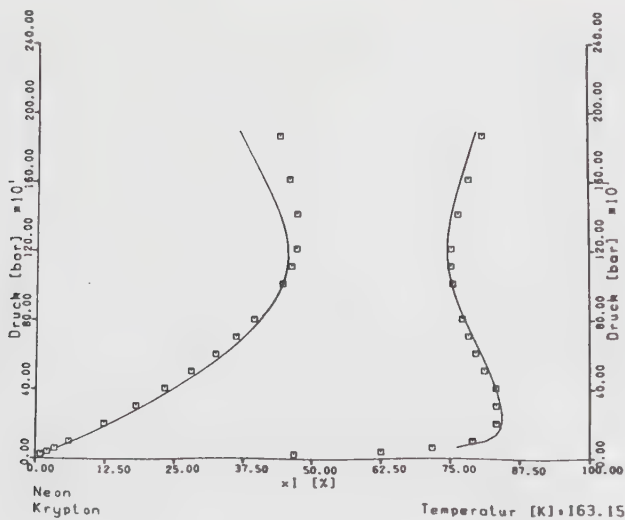


Abb. 38

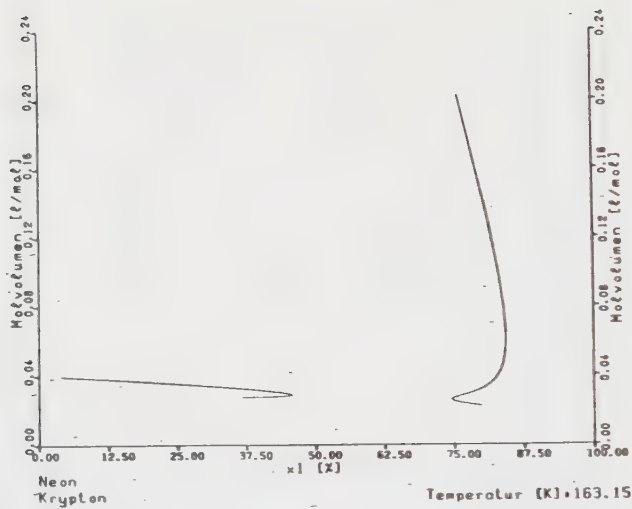


Abb. 39

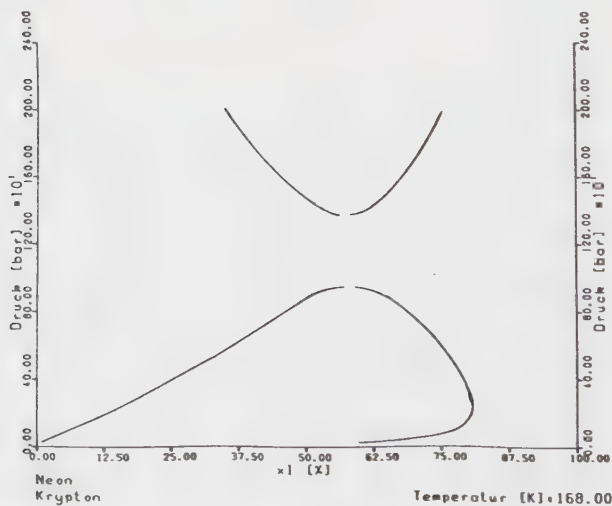


Abb. 40

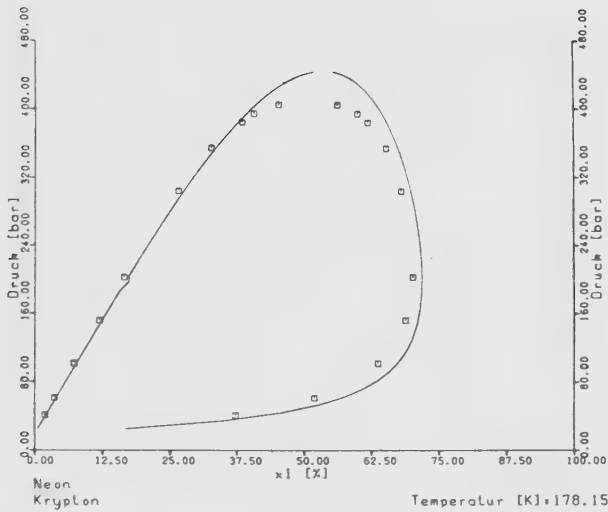


Abb. 41

Bei der Berechnung von Phasengleichgewichten bei hohen Drücken besitzen die Mischungsregeln einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität der Ergebnisse. Zur Erläuterung zeigt Abb. 42 ein P-x-Diagramm des Systems Neon/Krypton, das nur mit einer quadratischen Mischungsregel für den Parameter a berechnet worden ist. Abb. 43 stellt das Ergebnis für den Fall dar, daß zwar Nonrandomness-Korrekturen gemacht werden ($\beta \neq 2$), aber die Unterschiede der Molekülgrößen vernachlässigt werden ($s_1 = s_2$). Vergleicht man diese beiden Abbildungen mit Abb. 38, so wird der Vorteil der Mischungsregel (3-27) offensichtlich.

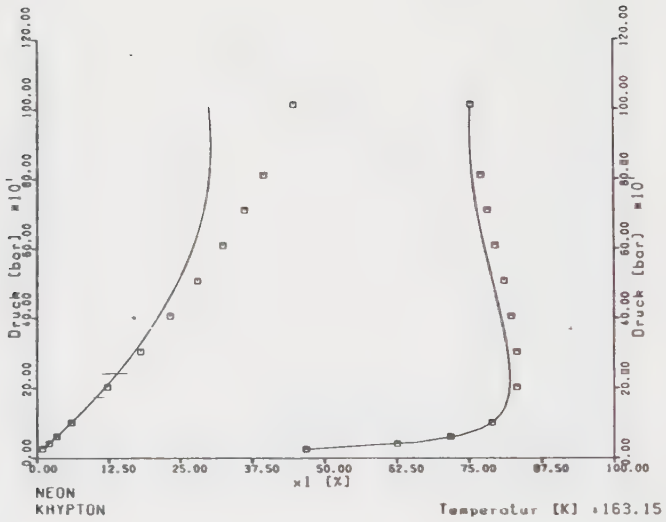


Abb. 42

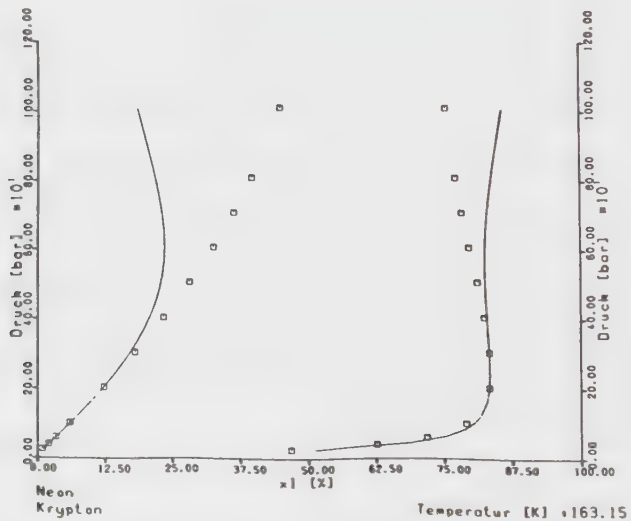
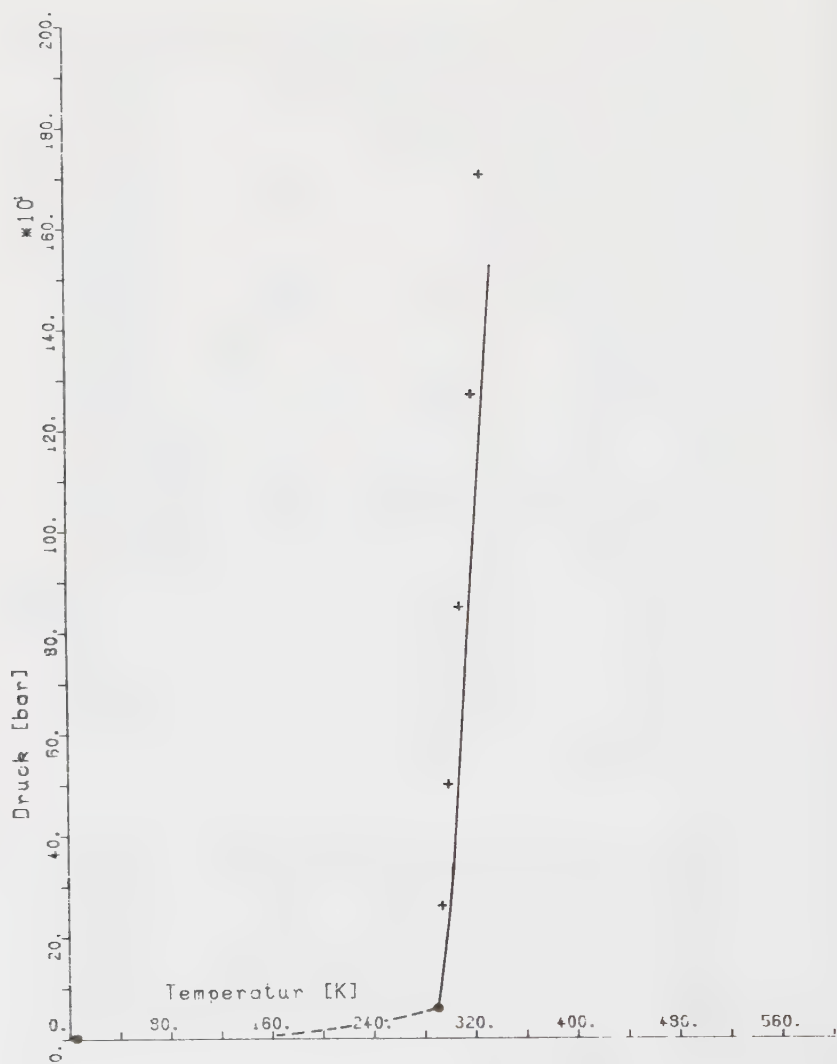


Abb. 43

Als letztes sollen in diesem Zusammenhang P-x-Diagramme und das P-T-Diagramme des Systems Helium/Xenon gezeigt werden. Dieses weist ein Gas-Gas-Gleichgewicht erster Art auf, d.h. die kritische Kurve beginnt mit einer positiven Steigung am kritischen Punkt von Xenon und läuft dann sehr steil zu hohen Drücken. Die experimentellen Werte zu diesem System wurden der Veröffentlichung von de Swaan Arons und Diepen (1966) entnommen. Die berechneten Kurven weichen von den Meßwerten ein wenig ab, was im wesentlichen darauf zurückzuführen ist, daß die Parameter des reinen Heliums schwer zu ermitteln sind: Am kritischen Punkt des Heliums sind Quanteneffekte zu berücksichtigen, und bei etwa 0°C sind die Abweichungen der PVT-Daten vom idealen Gasgesetz so gering, daß aus ihnen nur ungenaue Schlüsse auf die Werte der Parameter der Zustandsgleichung gezogen werden können. Deshalb sollte auch den Werten der binären Parameter in diesem Fall keine zu große Bedeutung beigemessen werden (0,4393/-0,2484).

Obwohl das System Helium/Xenon wegen der großen Unterschiede der Größen und der Attraktionspotentialtiefen der Moleküle einen Extremfall darstellt, läßt sich mit dem Programm PX3P noch eine recht gute Übereinstimmung der berechneten Konzentrationen und Molvolumina koexistierender Phasen mit den Meßwerten erzielen.



Helium/Xenon

Abb. 44

— KRITISCHE KURVE
 --- DAMPDRUCKKURVEN

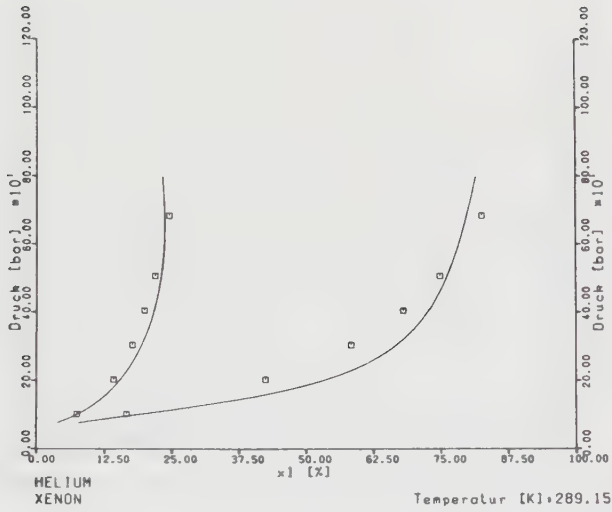


Abb. 45

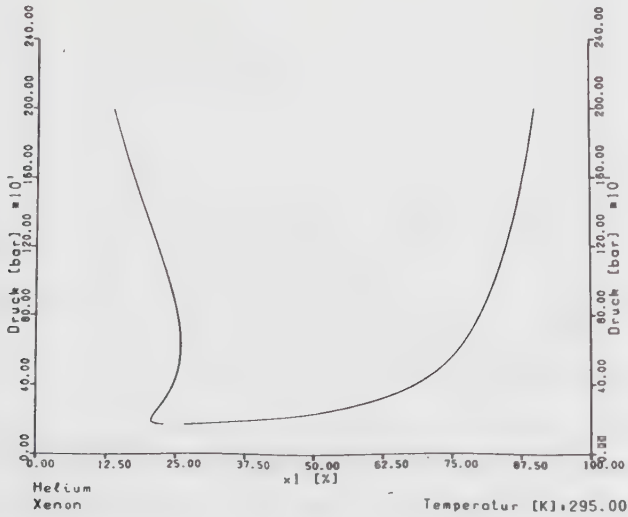


Abb. 46

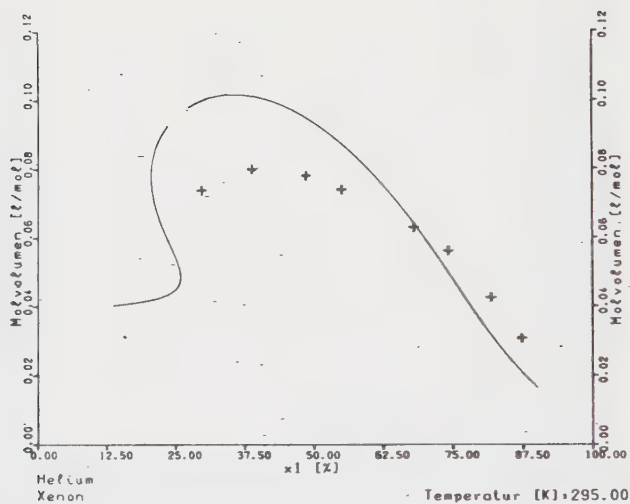


Abb. 47

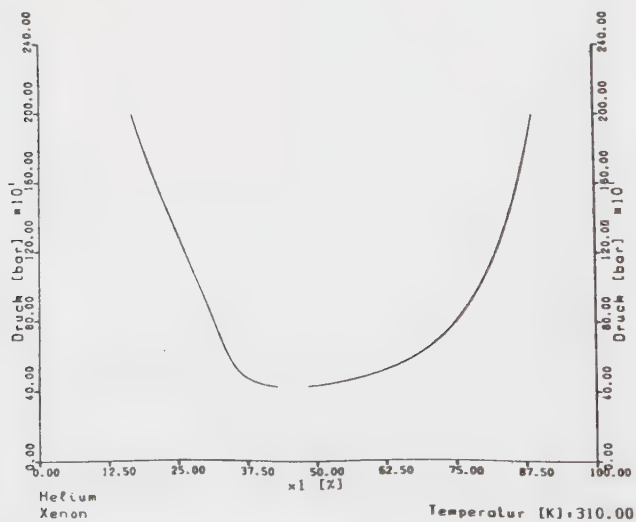


Abb. 48

4. Diskussion

Die Verwendung des Square-well-Potentials für die Entwicklung einer thermischen Zustandsgleichung gestattet eine besonders einfache Behandlung der damit verbundenen mathematischen Probleme. Andererseits führt das Square-well-Potential zu gewissen systematischen Abweichungen zwischen berechneten Stoffeigenschaften und Meßwerten. So sagen z.B. alle Paarpotentialmodelle mit "harter" Abstoßung Werte für den zweiten Virialkoeffizienten voraus, die mit der Temperatur monoton steigen. Tatsächlich laufen die zweiten Virialkoeffizienten jedoch durch ein Maximum. Allerdings liegt dieses bei so hohen reduzierten Temperaturen, daß es bisher nur für Helium experimentell nachgewiesen werden konnte. Für alle übrigen Gase lassen sich die zweiten Virialkoeffizienten mit dem Square-well-Potential durch eine geeignete Wahl der Potentialparameter recht gut wiedergeben (vgl. (2)).

Ferner ist es nicht möglich, mit derselben Square-well-Funktion sowohl die Zustandsgleichung als auch die Transporteigenschaften mit gleicher Genauigkeit zu ermitteln. Im Prinzip kann man wohl jede Stoffeigenschaft näherungsweise auf ein entsprechend modifiziertes Paarpotential zurückführen, doch ist zu erwarten, daß nur mit der wahren Potentialfunktion alle Eigenschaften gleichzeitig zu berechnen sind. Diese ist aber zur Zeit nur für wenige Molekülarten bekannt,

und noch weniger Informationen gibt es über die Paar-Wechselwirkung ungleicher Moleküle oder über Dreikörper-Wechselwirkungen.

Durch den semiempirischen Ansatz, also das Einbeziehen experimenteller Daten in einige Teilfunktionen der Zustandsgleichung wird das Square-well-Potential gewissermaßen implizit in Richtung auf die wahre Potentialfunktion korrigiert. Diese Korrekturen gehen zwar auf Kosten der inneren Konsistenz, erweitern aber sehr die Anwendungsmöglichkeiten der Zustandsgleichung.

Die Teilfunktionen können je nach ihrer Bedeutung und den Genauigkeitsanforderungen wahlweise anhand detaillierter Modellvorstellungen entwickelt werden (z.B. Z_{hs}), oder sie lassen sich durch einfache Abschätzungen oder auf empirischem Wege ermitteln. So ist in diesem Zusammenhang zu bemerken, daß die Ableitung des Einflusses von Dreikörperkräften (Kap. 2.1.5.) nicht zwingend ist. Die sehr vereinfachende Behandlung dieses Problems scheint jedoch durch den kleinen Wert des Parameters λ gerechtfertigt zu sein, denn schließlich stellt λ nur eine kleine Korrektur der Paar-Wechselwirkungsenergie dar, so daß eine gewisse Ungenauigkeit der Ableitung geduldet werden kann.

Die Qualität einer Zustandsgleichung ist u.a. daran zu messen, wie gut sie Meßdaten wiederzugeben vermag. Da sich die

hier vorgestellte Zustandsgleichung an den zur Zeit besten veröffentlichten Meßdaten orientiert, kann sie nicht besser sein, als es diese Daten zulassen. Tatsächlich ist die Standardabweichung der Zustandsgleichung bei der Berechnung von PVT-Daten von Argon oder CO_2 um einen Faktor 2 bis 10 größer als der experimentelle Fehler bei Anwendung moderner Meßtechnik. Allerdings gibt es zur Zeit nur für eine sehr beschränkte Anzahl von Substanzen ausführliche PVT-Datentabellen, und selbst dann sind in vielen Fällen die absoluten Meßfehler größer als die systematischen Fehler der Zustandsgleichung, so daß diese dem aktuellen Stand der Forschung angemessen sein dürfte. Der sehr große Druck- und Temperaturbereich, in dem die Zustandsgleichung anwendbar ist, macht sie für die Berechnung von Phasengleichgewichten besonders geeignet.

Hierbei hat es sich gezeigt, daß sich die Temperaturabhängigkeit der anpaßbaren binären Parameter gegenüber früheren Berechnungsverfahren (83) wesentlich verringert hat. Man kann also Parameter, die bei einer bestimmten Temperatur berechnet worden sind, auf das P-x-Diagramm bei einer anderen Temperatur übertragen. Es ist deshalb besser möglich, Phasengleichgewichte in binären Mischungen vorauszusagen.

Eine Korrelation der binären Parameter mit irgendwelchen molekularen Eigenschaften der Komponenten der Mischung (z.B. Kettenlänge oder Dipolmoment) konnte nicht festgestellt wer-

den. Allerdings wird die Entdeckung einer solchen Korrelation auch dadurch erschwert, daß ϑ und ζ einander sehr stark beeinflussen. Genauen Aufschluß über dieses Problem ließe erst die Untersuchung einer großen Anzahl von binären Systemen mit homologen Komponenten erwarten.

Durch Variation der binären Parameter lassen sich alle bekannten Typen von Fluid-Phasengleichgewichten vom idealen Fall bis hin zum Gas-Gas-Gleichgewicht kontinuierlich ineinander überführen. Dies kann man als einen weiteren Hinweis auf die viel diskutierte Kontinuität beim Phasenverhalten fluider binärer Mischungen auffassen (107, 108, 109).

5. Anhang

5.1. Harte Kugeln mit einem anziehenden Lennard-Jones-Potential

An dieser Stelle soll nur die Temperaturabhängigkeit des Druckes für ein System von harten Kugeln mit einem anziehenden Lennard-Jones-12/6-Potential bei niedrigen Dichten untersucht werden. Die Definition des Paarpotentials lautet:

$$u(r) = u_{hs}(r) + u_{LJ}(r) \quad (5-1)$$

mit

$$u_{att} = \begin{cases} 0 & \text{wenn } r \leq \sigma \\ 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right) & \text{wenn } r > \sigma \end{cases} \quad (5-2)$$

Entsprechend der Gleichung (2-28) wird die Radialverteilungsfunktion bei geringen Dichten durch einen Boltzmann-Faktor gegeben. Zusammen mit (2-5) erhält man

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{2N^2}{3V^2} \pi \int_0^\sigma r^3 \frac{du_{hs}(r)}{dr} \exp\left(-\frac{u_{hs}(r)}{kT}\right) dr - \frac{2N^2}{3V^2} \pi \int_\sigma^\infty r^3 \frac{du_{LJ}(r)}{dr} \exp\left(-\frac{u_{LJ}(r)}{kT}\right) dr \quad (5-3)$$

Die ersten beiden Terme beziehen sich nur auf Eigenschaften

harter Kugeln und ergeben nur einen linearen Beitrag zur Temperaturabhängigkeit des Druckes. Der dritte Term stellt den Einfluß des attraktiven Potentials dar und soll deshalb im folgenden wieder mit P_{att} bezeichnet werden.

Das Minimum des Lennard-Jones-Potentials liegt bei $r = 2^{1/6} \sigma$. Aus (5- 2) erhält man für die Umkehrrelation des attraktiven Potentials:

$$r^3 = \sigma^3 \sqrt{-2 \frac{\epsilon}{u} (1 \mp \sqrt{1 + \frac{u}{\epsilon}})} \quad (5- 4)$$

Das negative Vorzeichen bezieht sich auf das Intervall $\sigma \leq r < 2^{1/6} \sigma$, das positive auf das Intervall $2^{1/6} \sigma \leq r < \infty$. Durch die folgende Substitution:

$$t = \sqrt{1 \pm \sqrt{1 + u_{att}/\epsilon}} \quad (5- 5)$$

und nach dem Einführen reduzierter Größen (siehe 2.1.1.!) erhält man aus (5- 3)

$$P_{att} = - \frac{Ra}{b} \rho^2 \frac{16}{3} \pi \int_0^{\sqrt{2}} (t^2-1) \exp(-\frac{(t^2-1)^2}{\tilde{T}}) dt \cdot \exp(\frac{1}{\tilde{T}}) \quad (5- 6)$$

Im Falle unendlich hoher Temperaturen nehmen die Exponentialfunktionen den Wert 1 an; man findet dann den folgenden Grenzwert für P_{att} :

$$\lim_{\tilde{T} \rightarrow \infty} P_{\text{att}} = - \frac{Ra}{b} \varphi^2 \frac{16}{9} \pi \sqrt{2} \quad (5-7)$$

Für endliche Temperaturen ist das Integral in (5-6) nicht in geschlossener Form auswertbar. Jedoch ist mit dieser Schreibweise für P_{att} eine numerische Integration leicht durchzuführen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Tab. 11: Die Temperaturabhängigkeit von P_{att} für harte Kugeln mit einem anziehenden Lennard-Jones-Potential

$\tilde{T}$	$-P_{\text{att}} \frac{b}{Ra\varphi^2}$
0,3	25,6058
0,4	17,3932
0,5	14,2317
0,6	12,6669
0,8	10,9650
1,0	10,1533
1,5	9,2299
2,0	8,8259
5,0	8,1804
10,0	7,9859
∞	7,8985

Die in Kapitel 2.1.1. erwähnte Funktion Ψ ergibt sich als Quotient der Tabellenwerte und ihres Grenzwertes für $T \rightarrow \infty$.

5.2. Hilfsfunktionen für die Reihenentwicklung

Die Legendre-Polynome bilden ein orthogonales Funktionensystem über dem Intervall $[-1; +1]$. Die einfachsten Elemente dieser Funktionenschar lauten:

$$L_0^*(x) = 1 \qquad L_1^*(x) = x$$

Weitere Polynome lassen sich aus der Rekursionsformel

$$(i+1)L_{i+1}^*(x) + iL_{i-1}^*(x) = (2i+1)xL_i^*(x) \qquad (5-8)$$

ermitteln. Durch die Transformation $x \rightarrow \frac{1}{2}(x+1)$ gelangt man von den Legendre-Polynomen $L_i^*(x)$ zu den über dem Intervall $[0;1]$ orthogonalen Funktionen $L_i(x)$. Diese haben - einschließlich Normierungsfaktor - folgende Form:

$$L_i(x) = \sqrt{2i+1} \sum_{j=0}^i l_{ij} x^j \qquad (5-9)$$

Die l_{ij} sind in der Tab. 12 aufgeführt.

Für die Reihenentwicklung der Funktion $K(\rho, T)$ bzw. von P_{att} ist es wichtig, die Grenzwerte von $K(\rho, T)$ für unendliche Temperaturen und Molvolumina zu kennen. Diese Grenzwerte lassen sich recht einfach dadurch gewinnen, daß man die Funktionen $\psi(\rho, T)$ und $f(\rho)$, die ja in $K(\rho, T)$ enthalten sind, in Taylorreihen entwickelt und diese an geeigneter Stelle

5.3. Beispiele von Computerprotokollen

5.3.1. Isochorenanalyse

Es handelt sich hier um die Anpassung von (2-19) an eine experimentell bestimmte (22) Isochore von CO_2 .

ANALYSE EINER KOHLENDIOXID-ISOCHORE

DICHTE : 0.013 MOL/CM**3

MOLVOLUMEN : 0.07692 L/MOL

NR.	T	P (EXP)	P (FIT)
1	310.0	86.59200	84.76320
2	320.0	110.40000	109.84097
3	340.0	158.65000	159.76777
4	360.0	207.99000	209.43338
5	380.0	257.70000	258.88040
6	400.0	307.42000	308.14263
7	420.0	356.99000	357.24724
8	440.0	406.34000	406.21633
9	460.0	455.47000	455.06806
10	480.0	504.38000	503.81747
11	500.0	553.11000	552.47715
12	520.0	601.68000	601.05769
13	540.0	650.12000	649.56810
14	560.0	698.45000	698.01605
15	580.0	746.69000	746.40814
16	600.0	794.86000	794.75007
17	620.0	842.98000	843.04680
18	640.0	891.05000	891.30264
19	660.0	939.08000	939.52139
20	680.0	987.08000	987.70636

ERGEBNIS : 2.382753' +0 6.154038i +2 3.723691' +i
 REPULSION QV: 0.092653

XI = 0.181564

KOVOLUMEN : 0.0188613 L/MOL

ENDE STDHP (1.00) 0.54

START STDHP (1.00)

5.3.2. Datenreduktion

Das Programm REDUC ermittelt die Parameter der Zustandsgleichung aus Meßdaten für die reinen Stoffe und die Mischung.

1 OUTPUT 2 03.08.79 POS: B 01
 905 140603 ML 3-0 DEITERS 510811 FKZ=ACOSHA 03.08.79 MV191012 RZ UNI BOCHUM
 DATENREDUKTION FÜR DAS SYSTEM Kohlendioxid/H2S
 KOMPONENTE NR. 1 2

KRITISCHE DATEN VON Kohlendioxid :
 KRITISCHER DRUCK : 73.825 BAR
 KRITISCHE TEMPERATUR : 304.210 K
 KRITISCHES MOLVOLUMEN : 0.09444 L/MOL

PARAMETER VON Kohlendioxid :

A11 = 341.81109 B11 = 0.0203953
 C11 = 1.2165430 SCHATZWERTE
 A11 = 330.63532 B11 = 0.0204111
 C11 = 1.2017606 AUS DEN KRITISCHEN DATEN BERECHNET

KRITISCHE DATEN VON H2S :
 KRITISCHER DRUCK : 90.060 BAR
 KRITISCHE TEMPERATUR : 373.530 K
 KRITISCHES MOLVOLUMEN : 0.09770 L/MOL

PARAMETER VON H2S :

A22 = 376.14820 B22 = 0.0208915
 C22 = 1.1700623 SCHATZWERTE
 A22 = 350.61560 B22 = 0.0212243
 C22 = 1.1402933 AUS DEN KRITISCHEN DATEN BERECHNET

PVT: 27.1650, 310.9200, 0.04563
 0.0000, 0.0000, 0.00000
 0.0000, 0.0000, 0.00000

A22 = 347.54499 B22 = 0.0213073
 C22 = 1.1402933 AUS PVT-DATEN BERECHNET

GEÄNDERTE KRITISCHE DATEN :
 KRITISCHER DRUCK : 88.923 BAR
 KRITISCHE TEMPERATUR : 370.259 K
 KRITISCHES MOLVOLUMEN : 0.09808 L/MOL

KONTAKTZAHL-VERHÄLTNIS : 1.06911

BINÄRE DATEN :

NR.	TEMPERATUR	DRUCK	XL	XG	TYP
1	328.150	70.930	0.3120	0.4420	3
THETA = 0.030133 ZETA = 0.001170					
A12 = 317.96619 B12 = 0.0208348					

Bei den mit "PVT" bezeichneten Daten, die zur Berechnung der Parameter von H_2S eingegeben wurden, handelt es sich in diesem Fall um Siedegleichgewichtsdaten, nämlich um den Dampfdruck, die Temperatur und das Molvolumen der flüssigen Phase. Der aus den kritischen Daten ermittelte c-Wert wurde beibehalten. Es zeigt sich, daß sich die Werte von a_{22} und b_{22} nur geringfügig ändern, wenn für ihre Berechnung zusätzlich zu den kritischen Daten auch noch Siedegleichgewichtsdaten verwendet werden.

Die binären Daten für die Ermittlung von ϑ und ζ können wahlweise einem ll- oder lg-Gleichgewicht zugeordnet werden. Zur Unterscheidung dient die als "Typ" bezeichnete Zahl.

5.3.3. Isothermes Siedediagramm

Die vom Programm REDUC berechneten Parameter werden vom Programm PX3P zu Beginn noch einmal unter der Bezeichnung "Matrix" protokolliert. Es folgt die Ausgabe der berechneten Konzentrationen und Molvolumina der koexistierenden Phasen. Alle Drücke sind in bar, alle Molvolumina in $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ angegeben. Die mit dem hier protokollierten Programmlauf von PX3P erzeugte Zeichnung ist im Kapitel 3.2.3. zu finden.

1 OUTPUT 5 03.08.79 POS: E 01
 905 140603 ML 3-0 DE1TERS 510811 FK2=ACOSHA 03.08.79 MV191012 PZ UNI BOCHUM
 ISOTHERMES SIEDEDIAGRAMM DES SYSTEMS Kohlendioxid/H2S
 KOMPONENTE NR. 1 2

TEMPERATUR : 328.150 K

MATRIX : 330.6353 0.0204111 1.2017606
 347.5450 0.0213073 1.1402933
 317.9662 0.0208348 1.1710269

NR.	DRUCK	X1L	VML	X1G	VMG
1	40.5000	0.00701	0.04916	0.02134	0.47712
3	42.9760	0.02573	0.04952	0.07297	0.44401
4	44.1640	0.03538	0.04972	0.09693	0.42859
5	45.3520	0.04522	0.04952	0.11976	0.41385
6	46.5400	0.05528	0.05017	0.14155	0.39974
7	47.7280	0.06544	0.05035	0.16237	0.38622
8	48.9160	0.07502	0.05058	0.18228	0.37325
9	50.1040	0.08671	0.05082	0.20135	0.36078
10	51.2920	0.09753	0.05107	0.21964	0.34879
11	52.4800	0.10878	0.05134	0.23718	0.33724
12	53.6680	0.12016	0.05162	0.25404	0.32610
13	54.8560	0.13177	0.05191	0.27025	0.31534
14	56.0440	0.14361	0.05222	0.28586	0.30493
15	57.2320	0.15569	0.05255	0.30090	0.29486
16	58.4200	0.16802	0.05290	0.31540	0.28509
17	59.6080	0.18058	0.05327	0.32940	0.27561
18	60.7960	0.19338	0.05366	0.34292	0.26639
19	61.9840	0.20642	0.05407	0.35600	0.25742
20	63.1720	0.21970	0.05452	0.36865	0.24865
21	65.5480	0.24695	0.05549	0.39275	0.23178
22	67.9240	0.27511	0.05662	0.41537	0.21557
23	69.6758	0.29644	0.05756	0.43115	0.20397
24	70.9431	0.31216	0.05832	0.44211	0.19572
25	71.9964	0.32541	0.05901	0.45093	0.18894
26	72.9261	0.33724	0.05967	0.45850	0.18299
27	73.7682	0.34806	0.06031	0.46517	0.17762
28	74.5425	0.35810	0.06094	0.47115	0.17269
29	75.2611	0.36750	0.06156	0.47657	0.16812
30	75.9325	0.37635	0.06219	0.48150	0.16383
31	76.5627	0.38473	0.06282	0.48601	0.15980
32	77.1562	0.39268	0.06346	0.49016	0.15598
33	77.7163	0.40023	0.06410	0.49397	0.15235
34	78.2458	0.40744	0.06475	0.49747	0.14889
35	78.7468	0.41430	0.06541	0.50068	0.14558
36	79.2209	0.42086	0.06607	0.50364	0.14242
37	79.6696	0.42711	0.06675	0.50634	0.13939
38	80.0940	0.43309	0.06744	0.50881	0.13648
39	80.4951	0.43879	0.06814	0.51105	0.13368
40	80.8738	0.44423	0.06885	0.51308	0.13100
41	81.2307	0.44941	0.06957	0.51490	0.12842
42	81.5665	0.45435	0.07031	0.51653	0.12594
43	81.8817	0.45905	0.07106	0.51797	0.12355
44	82.1770	0.46352	0.07181	0.51923	0.12126
45	82.4528	0.46777	0.07258	0.52032	0.11906
46	82.7096	0.47179	0.07336	0.52123	0.11695
47	82.9480	0.47561	0.07416	0.52199	0.11492
48	83.1856	0.47950	0.07502	0.52264	0.11282
49	83.4232	0.48350	0.07599	0.52316	0.11062
50	83.6608	0.48766	0.07709	0.52351	0.10830
51	83.8984	0.49202	0.07836	0.52364	0.10579
52	84.1360	0.49668	0.07989	0.52344	0.10303
53	84.3736	0.50187	0.08187	0.52270	0.09982
54	84.6112	0.50831	0.08491	0.52069	0.09555

EXPERIMENTELLE WERTE :

NR.	DRUCK	X1L	X1G
1	40.5300	0.0000	0.0000
2	50.6600	0.0890	0.2160
3	60.8000	0.1900	0.3450
4	70.9300	0.3120	0.4420
5	81.0600	0.4560	0.5080

5.4. Die Konstanten der Zustandsgleichung

5.4.1. Die Orthonormal-Koeffizienten von Argon

Die folgende Aufstellung zeigt die Koeffizienten der Orthogonal-Entwicklung von $K(\varphi, \tilde{r}, c)$ für Argon, also die Größen

$D_{ij}(1)$ (siehe Kap. 3.1.5.!).

21. COORIN I		.02.08.79 POS: 0 079	
j	10 C=1.00000		
0	20 -5.74929951E+1, 3.39377299E+1, -1.29549372E+1, 4.12524261E+0, -1.39108723E+0,		
	30 1.90264759E-1, 6.52014898E-2, -5.49779028E-2, 4.10599962E-2, -2.29825181E-2,		
	40 -3.59300038E+1, 2.52083090E+1, -1.34019461E+1, 6.21388131E+0, -2.44176439E+0,		
1	50 7.53951840E-1, -1.04678944E-1, 1.08698593E-2, 2.55426217E-2, -1.92827180E-2,		
	60 -1.19198242E+1, 9.14214213E+0, -5.55988297E+0, 3.01709569E+0, -1.44428390E+0,		
2	70 6.04353545E-1, -2.18839603E-1, 6.09599737E-2, -9.13272941E-3, -3.09480113E-3,		
	80 -2.84253072E+0, 2.30848390E+0, -1.51759319E+0, 9.03942285E-1, -4.87806413E-1,		
3	90 2.38744685E-1, -1.04997204E-1, 4.01095726E-2, -1.27875870E-2, 2.83023477E-3,		
	100 -5.36131712E-1, 4.53518227E-1, -3.14167108E-1, 1.99291060E-1, -1.16441384E-1,		
4	110 6.28910196E-2, -3.11954469E-2, 1.40226338E-2, -5.64130772E-3, 1.94166272E-3,		
	120 -0.40659545E-2, 7.33465450E-3, -5.27916830E-3, 3.50611427E-3, -2.16831574E-3,		
5	130 1.25447397E-2, -6.75903450E-3, 3.37105464E-3, -1.54681847E-3, 6.40693589E-4,		
	140 -1.13077536E-2, 1.01106509E-2, -7.49504407E-3, 5.15606572E-3, -3.32836231E-3,		
6	150 2.02664386E-3, -1.16032362E-3, 6.22893384E-4, -3.12335654E-4, 1.44825210E-4,		
	160 -1.33357154E-3, 1.21650205E-3, -9.23310144E-4, 6.53192878E-4, -4.36065624E-4,		
7	170 2.76283107E-4, -1.65742384E-4, 9.40406766E-5, -5.03280081E-5, 2.52533424E-5,		

Die Bereiche der Laufvariablen sind $0 \leq i \leq 9$ und $0 \leq j \leq 7$.

Je zwei Zeilen dieser Aufstellung ($\hat{=}$ 10 Elemente) gehören zusammen ($j = \text{const}$).

Man beachte die rasche Konvergenz der $D_{ij}(1)$ mit steigenden i - und j -Werten!

5.4.2. Die Koeffizienten der Entwicklung von P_{att}

```

20 K=0
21 1.20835145E+1,-5.36059000E+1, 1.43668100E+2,-1.81155468E+2, 7.85739255E+1,
30 0.00000000E+0, 0.00000000E+0, 0.00000000E+0, 0.00000000E+0, 0.00000000E+0,
40 -4.70732914E+0,-0.43324369E+1, 2.36039530E+2,-6.65367398E+2, 1.17482734E+3,
50 -1.26714031E+3, 8.07726257E+2,-2.40495318E+3, 3.07003114E+2,-1.32487969E+2,
60 -5.90875418E+0, 8.42886442E+2, 2.72831853E+1,-7.23996160E+1,-3.54011614E+2,
70 2.20782171E+3,-5.26560308E+3, 6.76505657E+3,-6.64318696E+3, 1.34134326E+3,
80 -1.75558173E+1,-2.09367464E+2, 2.57243730E+2,-1.64409881E+3, 6.59938577E+3,
90 1.73659170E+4, 2.98851593E+4,-3.23260817E+4, 1.99259534E+4,-5.33367026E+3,
100 2.38301738E+0, 2.68845396E+1,-2.13958655E+2, 1.19182686E+3,-4.5727586E+3,
110 1.18931407E+4,-2.04704180E+4, 2.22472992E+4,-1.37958421E+4, 3.71516493E+3,
120 6.06570931E+1,-8.78700498E+0, 8.06181807E+1,-4.84567374E+2, 1.93554350E+3,
130 -5.1448340E+3, 8.8635632E+3,-9.81032999E+3, 6.10907037E+3,-1.6494982E+3,
140 -1.43739611E+1, 1.71818393E+1,-1.45505883E+1, 8.11656600E+1,-3.08241496E+2,
150 7.91257778E+2,-1.34483346E+3, 1.44540691E+3,-8.87847628E+2, 2.37182881E+2,
160 K=1
170 7.8535647E-2,-6.02025852E-1, 2.31104776E+0,-3.73203731E+0, 1.91921231E+0,
180 0.00000000E+0, 0.00000000E+0, 0.00000000E+0, 0.00000000E+0, 0.00000000E+0,
190 8.73206792E+0, 2.78547632E+1,-1.23232562E+2, 3.18372538E+2,-6.63970563E+2,
200 1.56816392E+3,-3.98697776E+3, 6.46046156E+3,-5.27831422E+3, 1.68695001E+3,
210 6.87182688E+0,-2.70744804E+1, 1.21346595E+2,-1.04058766E+3, 5.64782309E+3,
220 -1.77377620E+4, 3.42803542E+4,-0.63234500E+4, 2.71049242E+4,-7.77648755E+3,
230 1.93619232E+1, 1.83475147E+1,-5.92504826E+2, 4.28775491E+3,-1.85115952E+4,
240 5.09772544E+4,-9.03558651E+4, 9.98096620E+4,-6.25231360E+4, 1.69608818E+4,
250 2.53659557E+0,-5.07784431E+1,-5.33616371E+2,-3.47335760E+3, 1.46354230E+4,
260 -4.04094817E+4, 7.24005688E+4,-8.09305910E+4, 5.12242477E+4,-1.0085463E+4,
270 -6.52563952E-1, 1.66227103E+1,-1.98428358E+2, 1.37827899E+3,-6.00381978E+3,
280 1.68691773E+3,-3.05151738E+4, 3.30126907E+4,-2.17868345E+4, 5.97235717E+3,
290 1.52959200E-1,-3.34928788E+3, 3.62814670E+1,-2.36614892E+2, 9.88307362E+2,
300 -2.69760733E+3, 6.77970881E+3,-5.29087516E+3, 3.32138891E+3,-9.02166899E+2,
310 K=2
320 -2.75876139E+1, 1.67744727E+2,-5.73276955E+2, 8.79457740E+2,-4.48927492E+2,
330 0.00000000E+0, 0.00000000E+0, 0.00000000E+0, 0.00000000E+0, 0.00000000E+0,
340 3.52951944E+1, 7.21895986E+1,-9.75741506E+2, 3.15325726E+2, 2.76535685E+3,
350 -1.00522167E+4, 2.19161809E+4,-2.78177346E+4, 1.87053013E+4,-5.15987345E+3,
360 -2.14578626E+1, 1.74562517E+2,-9.44632442E+2, 5.51666404E+3, 2.52309623E+4,
370 7.54517836E+4,-1.44929452E+5, 1.72256119E+5,-1.15001314E+5, 3.28956583E+4,
380 -1.52727662E+0, 1.00887040E+2,-1.96228884E+3,-1.57236438E+4, 7.21628584E+4,
390 -2.7076736E+5, 3.78376923E+5,-4.27941068E+5, 2.73178072E+5,-7.52425235E+4,
400 -6.5004483E+0, 1.77341592E+2,-2.07497372E+3, 1.42612927E+4,-6.20245302E+4,
410 1.74749827E+5,-3.17460447E+5, 5.58455516E+5,-2.28632548E+6, 6.29050226E+4,
420 1.98555573E+0,-5.49632214E+1, 7.30311172E+2,-5.37403778E+3, 2.42672871E+4,
430 -6.98715794E+1, 1.28638755E+5,-1.46526989E+5, 9.40252969E+4,-2.59825025E+4,
440 -3.85979912E-1, 1.15400686E+1,-1.40305313E+2, 9.75192145E+2,-4.24032353E+3,
450 1.18961115E+4,-2.15009083E+4, 2.46187799E+4,-1.53482587E+4, 4.20862884E+3,
460 K=3
470 1.22917766E+1,-1.61405760E+2, 4.21781988E+2,-7.43904851E+2, 4.21818078E+2,
480 0.00000000E+0, 0.00000000E+0, 0.00000000E+0, 0.00000000E+0, 0.00000000E+0,
490 3.93809310E+1,-2.71730011E+1,-2.68723863E+2, 1.62674121E+3,-5.92970293E+3,
500 1.48651121E+4,-2.52482834E+4, 2.69271657E+4,-1.59572104E+4, 3.98581169E+3,
510 2.72633774E+1,-1.85510381E+2, 8.58171688E+2,-5.10857896E+3, 2.46688564E+4,
520 -7.71794695E+4, 1.52236008E+5,-1.83360809E+5, 1.23020831E+5,-3.51935094E+4,
530 1.84798825E+0, 1.22009448E+2,-2.31291179E+3, 1.83862605E+4,-8.4038701E+4,
540 -2.0598785E+5,-4.39881207E+5, 4.96072078E+5,-3.16476129E+5, 8.71174089E+4,
550 8.75584352E+0,-2.06767164E+2, 2.34771495E+3,-1.59505164E+4, 6.89676560E+4,
560 -1.93631140E+5, 3.50908667E+5,-3.95459988E+5, 2.51828205E+5,-6.91880617E+4,
570 -2.15610339E+0, 6.43182615E+1,-8.34164275E+2, 6.09549879E+3,-2.74524152
```

Es handelt sich hier um die Koeffizienten p_{ijk} der Entwicklung von $K(q, \tilde{t}, c)$ nach Potenzen von q , $\tilde{t}^{-1}$ und $(c-1)$. Die Anordnung der Zahlen entspricht dem vorhergehenden Kapitel.

5.5. Weitere Beispiele für P-x-Diagramme

In diesem Kapitel werden weitere isotherme Siedediagramme für einige Mischungen unpolarer oder schwach polarer Substanzen gezeigt. Die Werte der binären Parameter und die Herkunft der experimentellen Vergleichsdaten können der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tab. 13: Zusätzliche Angaben zu den P-x-Diagrammen

Abb.	System	T/K	δ	ζ	Literatur
49	n-Heptan/Benzol	353,15	0,0107	0,0000	(39)
50	Cyclohexan/Benzol	343,13	0,0174	0,0000	(39)
51	Methan/n-Heptan	410,93	-0,0732	-0,1888	(112)
52	Methan/H ₂ S	277,59	0,0705	0,0000	(110)
53	Methan/H ₂ S	310,93	0,0974	-0,1122	(110)
54	Xenon/HCl	195,42	0,0904	0,0000	(111)

Je größer die Dichten der koexistierenden Phasen sind, desto mehr scheint sich der Einfluß von ζ geltend zu machen. Aus diesem Grunde kommt man bei der Berechnung von Niederdruck-Siedegleichgewichten oft mit einer linearen Mischungsregel für die Kovolumina aus (siehe Kap. 3.1.3.!).

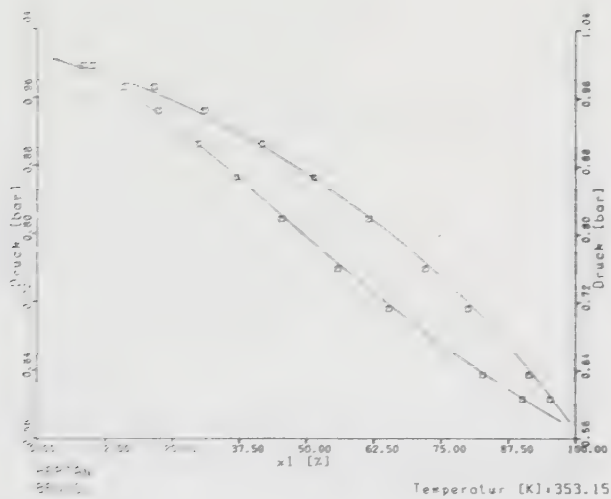


Abb. 49

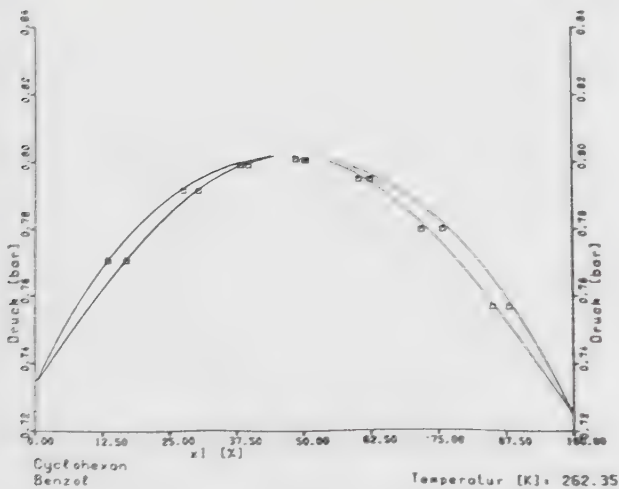


Abb. 50

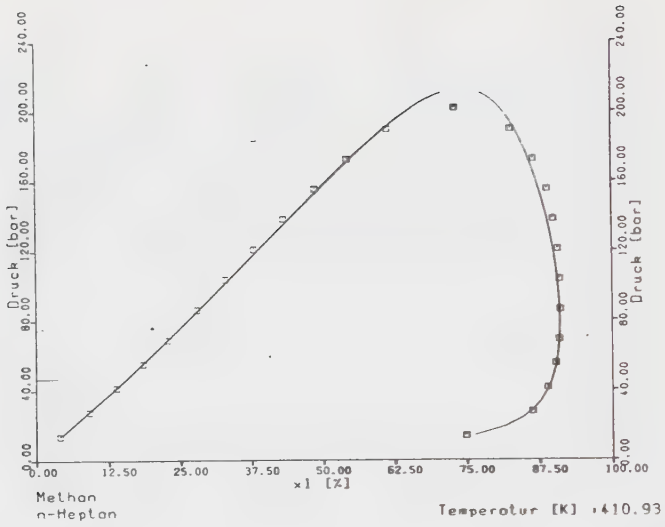


Abb. 51

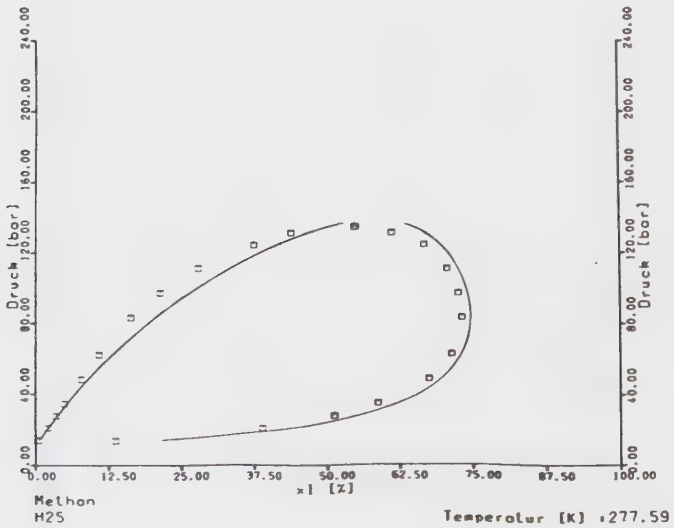


Abb. 52

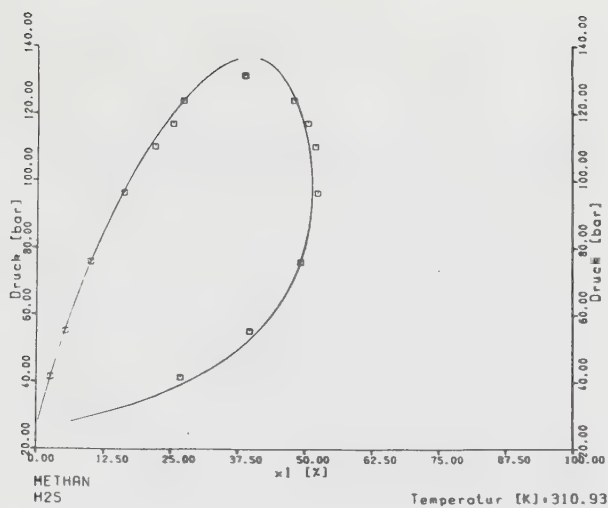


Abb. 53

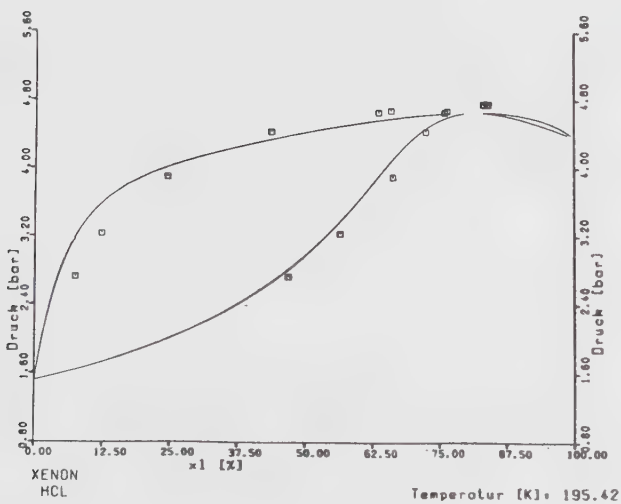


Abb. 54

5.6. Verzeichnis der Tabellen

- Tab. 1: Der Einfluß von γ auf die relative Standardabweichung bei der Wiedergabe von PVT-Daten
- Tab. 2: Polynomkoeffizienten von $I_1(q)$
- Tab. 3: Experimentell bestimmte kritische Kompressibilitätsfaktoren
- Tab. 4: Parameter der Zustandsgleichung für einige technisch wichtige Substanzen
- Tab. 5: Relative Standardabweichungen des Druckes
- Tab. 6: Das lg-Phasengleichgewicht von Argon
- Tab. 7: Das lg-Phasengleichgewicht von CO_2
- Tab. 8: Isochore molare Wärmekapazität von Argon
- Tab. 9: Die Zahl der Molekülpaare in einer binären Mischung
- Tab. 10: Reduzierte kritische Daten für die Approximationsfunktion bei $c = 1$ in Abhängigkeit von der Zahl der Entwicklungsterme
- Tab. 11: Die Temperaturabhängigkeit von P_{att} für harte Kugeln mit einem anziehenden Lennard-Jones-Potential
- Tab. 12: Koeffizienten der Orthogonalpolynome $L_i(x)$
- Tab. 13: Zusätzliche Angaben zu den P-x-Diagrammen

5.7. Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1: Definition des Square-well-Potentials
- Abb. 2: Radialverteilungsfunktionen für Square-well-Moleküle
- Abb. 3: Die Temperaturabhängigkeit von P_{att}
- Abb. 4: Experimentell bestimmte Isochoren von Argon
- Abb. 5: Die Repulsion als Funktion der Dichte
- Abb. 6: Der Gewichtungsfaktor y als Funktion der reduzierten Dichte
- Abb. 7: Parametrische Auftragung der Gewichtungsfaktoren
- Abb. 8: I_1 als Funktion der reduzierten Dichte
- Abb. 9: Abweichungen der berechneten Dampfdrücke von den Meßwerten
- Abb. 10: y_1 , y_2 und λ als Funktionen von c
- Abb. 11: Die Dichteabhängigkeit von I_1 für verschiedene Substanzen
- Abb. 12: Die Abhängigkeit des Skalierungsfaktors γ von c
- Abb. 13: Z_c , ρ_c und $\tilde{T}_c$ als Funktionen von c
- Abb. 14: Isothermen von Argon und CO_2 bei hohen Drücken
- Abb. 15: Die Dampfdruckkurve von CO_2
- Abb. 16: Die orthobaren Dichten von CO_2
- Abb. 17: Dampfdruckkurven niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe
- Abb. 18: Die Dampfdruckkurve von Wasser
- Abb. 19: Die Belegung von Kontaktstellen durch gleichartige oder extrem große Moleküle für eine ebene dichteste Packung der Moleküle
- Abb. 20: P-x-Diagramm n-Heptan/Cyclohexan 333,15 K

- Abb. 21: P-x-Diagramm Methan/n-Heptan 477,594 K
- Abb. 22: V_m^L -x-Diagramm Methan/n-Heptan 477,594 K
- Abb. 23: P-x-Diagramm Methan/n-Heptan 477,594 K unter Verwendung der Mischungsregel von Guggenheim
- Abb. 24: P-x-Diagramm CO_2/H_2S 293,15 K
- Abb. 25: P-x-Diagramm CO_2/H_2S 328,15 K
- Abb. 26: " Ethan/ H_2S 283,15 K
- Abb. 27: " Ethan/ H_2S 305,6 K
- Abb. 28: " Ethan/ H_2S 307 K
- Abb. 29: P-T-Diagramm Ethan/ H_2S
- Abb. 30: P-x-Diagramm Ethan/HCl 243,15 K
- Abb. 31: " Ethan/HCl 302 K
- Abb. 32: P-T-Diagramm Ethan/HCl
- Abb. 33: P-x-Diagramm Pentan/Perfluorpentan 262,35 K
- Abb. 34: " Tetrafluormethan/Ethan 160 K
- Abb. 35: " Ethan/Methanol 373,15 K
- Abb. 36: P-T-Diagramm Neon/Krypton
- Abb. 37: P-x-Diagramm Neon/Krypton 133,16 K
- Abb. 38: " Neon/Krypton 163,15 K
- Abb. 39: V_m -x-Diagramm Neon/Krypton 163,15 K
- Abb. 40: P-x-Diagramm Neon/Krypton 168 K
- Abb. 41: " Neon/Krypton 178,15 K
- Abb. 42: " Neon/Krypton 163,15 K unter Verwendung quadratischer Mischungsregeln
- Abb. 43: P-x-Diagramm Neon/Krypton 163,15 K , Mischungsregeln ohne Korrekturterm für Molekülgrößen
- Abb. 44: P-T-Diagramm Helium/Xenon
- Abb. 45: P-x-Diagramm Helium/Xenon 289,15 K

- Abb. 46: P-x-Diagramm Helium/Xenon 295 K
- Abb. 47: V_m -x-Diagramm Helium/Xenon 295 K
- Abb. 48: P-x-Diagramm Helium/Xenon 310 K
- Abb. 49: " n-Heptan/Benzol 353,15 K
- Abb. 50: " Cyclohexan/Benzol 343,13 K
- Abb. 51: " Methan/n-Heptan 410,93 K
- Abb. 52: " Methan/H₂S 277,59 K
- Abb. 53: " Methan/H₂S 310,93 K
- Abb. 54: " Xenon/HCl 195,42 K

5.8. Literaturverzeichnis

5.8.1. Physikalische Chemie

- 1 T.L. Hill: Introduction to Statistical Thermodynamics, Addison-Wesley, London 1960
- 2 J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley & Sons, New York 1954
- 3 B.J. Alder, C.E. Hecht, J. Chem. Phys. 50, 2032 (1969)
- 4 B.J. Alder, D.A. Young, M.A. Mark, J. Chem. Phys. 56, 3013 (1972)
- 5 D. Levesque, Physica 32,3, 1985 (1960)
- 6 Y. Tago, J. Chem. Phys. 58, 2096 (1973)
- 7 Y. Tago, J. Chem. Phys. 60, 1528 (1974)
- 8 J.J. Kozak, I.B. Schrodtt, K.D. Luks, J. Chem. Phys. 57, 206 (1972)
- 9 I.B. Schrodtt, K.D. Luks, J. Chem. Phys. 57, 200 (1972)
- 10 W.R. Smith, D. Henderson, R.D. Murphy, J. Chem. Phys. 61, 2911 (1974)
- 11 F.H. Ree, R.N. Keller, S.L. McCarthy, J. Chem. Phys. 44, 3407 (1966)
- 12 D.A. Young, S.A. Rice, J. Chem. Phys. 47, 4228 (1967)
- 13 H. Reiss, H.L. Frisch, J. Chem. Phys. 31, 369 (1959)
- 14 G.J. Throop, R.J. Bearman, J. Chem. Phys. 42, 2408 (1965)
- 15 O. Redlich, J.N.S. Kwong, Chem. Reviews 44, 233 (1949)
- 16 G. Soave, Chem. Eng. Sci. 27, 1197 (1972)
- 17 R. Simonet, E. Behar, Chem. Eng. Sci. 31, 37 (1976)

- 18 G.G. Fuller, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15, 254 (1976)
- 19 C. Horvath, H.-J. Lin, Can. J. Chem. Eng. 55, 450 (1977)
- 20 D.-Y. Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15, 59 (1976)
- 21 S. Angus, B. Armstrong (IUPAC): International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Argon, Butterworths, London 1971
- 22 S. Angus, B. Armstrong (IUPAC): International Thermodynamic Tables of the Fluid State, CO₂, Pergamon Press, Oxford 1976
- 23 S. Angus, B. Armstrong (IUPAC): International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Ethylene, Butterworths, London 1974
- 24 N.F. Carnahan, K.E. Starling, AIChE J. 18, 1184 (1972)
- 25 K.R. Hall, J. Chem. Phys. 57, 2253 (1973)
- 26 I. Prigogine: The Molecular Structure of Solutions, North Holland Publishing Co., Amsterdam 1957
- 27 S. Beret, J.M. Prausnitz, AIChE J. 21, 1123 (1975)
- 28 J.H. Vera, J.M. Prausnitz, Chem. Eng. J. 3, 1 (1972)
- 29 M. Rigby, J. Chem. Phys. 53, 1021 (1970)
- 30 P.R. Bienkowski, K.-C. Chao, J. Chem. Phys. 63, 4217 (1975)
- 31 T. Boublík, J. Chem. Phys. 63, 4084 (1975)
- 32 T. Boublík, Mol. Phys. 27, 1415 (1974)
- 33 R.M. Gibbons, Mol. Phys. 17, 81 (1969)
- 34 E. Thiele, J. Chem. Phys. 39, 474 (1963)
- 35 M.S. Wertheim, Phys. Rev. Lett. 10, 321 (1963)
- 36 F. Din (edit.): Thermodynamic Functions of Gases, Butterworths, London 1962

- 37 API44-Tables, Research Project 44, Amer. Petr. Inst., Thermodynamics Research Center (Texas A&M University)
- 38 TRC-Tables, Thermodynamics Research Center Data Project, Thermodynamics Research Center (Texas A&M University)
- 39 Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. II, Springer-Verlag, Berlin 1960
- 40 D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1967
- 41 L'Air Liquide: Encyclopedie des Gaz, Elsevier, Amsterdam 1976
- 42 Kagaku Kogaku Kyokai: Bussei Teissu, Maruzen, Tokyo 1968
- 43 R.R. Dreisbach: Physical Properties of Chemical Compounds, Amer. Chem. Soc. 1955
- 44 E. Schmidt: Properties of Water and Steam in SI-Units, Springer-Verlag, Berlin 1969
- 45 C.A. Meyer, R.B. McClintock, G.J. Silvestri, R.C. Spencer jr.: ASME Steam Tables, The American Society of Mechanical Engineers 1967
- 46 F. Mayinger, E. Schmidt, H. Tratz, Brennstoff, Wärme, Kraft 14, 261 u. 360 (1962)
- 47 R.W. Goranson, Amer. J. Sci. (5th Series) 35A, 71 (1936)
- 48 W.T. Holser, G.C. Kennedy, Amer. J. Sci. 257, 71 (1959)
- 49 K. Tödheide in F. Franks (edit.): Water - A Comprehensive Treatise, Plenum Press, London 1972
- 50 G.C. Kennedy, W.L. Knight, W.T. Holser, Amer. J. Sci. 256, 590 (1958)
- 51 S. Toxvaard, E. Praestgaard, J. Chem. Phys. 53, 2389 (1970)
- 52 W.R. Smith in Statistical Mechanics, Vol. 1, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London

- 53 J. Gmehling, D.D. Liu, J.M. Prausnitz, Chem. Eng. Sci. in press
- 54 K.S. Pitzer, D.Z. Lippmann, R.F. Curl jr., C.M. Huggins, D.E. Petersen, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3427 (1955)
- 55 A. Michels, R.J. Lumbeck, G.J. Wolters, Appl. Scient. Res. (A) 2, 345 (1951)
- 56 A. Michels, S.R. de Groot, Appl. Scient. Res. (A) 1, 103 (1949)
- 57 J. Juza, V. Kmonicek, O. Siffner, Physica 31, 1735 (1965)
- 58 H.E. Rea, C.F. Spencer, R.P. Danner, J. Chem. Eng. Data 18, 227 (1973)
- 59 P. Sliwinski, Z. Phys. Chem. NF63, 263 (1969)
- 60 B. Chu: Molecular Forces, J. Wiley & Sons, London 1967
- 61 R.A. Heidemann, J.M. Prausnitz, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 73, 1773 (1976)
- 62 F. Kohler: The Liquid State, Monographs in Modern Chemistry, Vol. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1972
- 63 T.L. Lyman, R.P. Danner, AIChE J. 22, 759 (1976)
- 64 S.W. Brelvi, J.P. O'Connel, AIChE J. 21, 171 (1975)
- 65 C.H. Twu, L.L. Lee, K.E. Starling, Fluid Phase Equil. in press
- 66 C. Hsi, B.C.-Y. Lu, AIChE J. 20, 616 (1974)
- 67 T.-T. Chen, G.-J. Su, AIChE J. 21, 397 (1976)
- 68 R.T. Jacobsen, R.B. Stewart, J. Phys. Chem. Ref. Data 2, 757 (1973)
- 69 R.D. Goodwin, R. Prydz, J. Res. Nat. Bur. Stand. 76 A, 81
- 70 D.J. Adams, Mol. Phys. 32, 647 (1976)

- 71 B. Barboy, J. Chem. Phys. 61, 3194 (1974)
- 72 F. Kohler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 1037 (1977)
- 73 E.A. Seibold, Trans. Faraday Soc. I 72, 273 (1976)
- 74 M.M. Abbott, H.C. van Ness, AIChE J. 21, 62 (1976)
- 75 D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, AIChE J. 21, 116 (1976)
- 76 J.-F. Fabries, H. Renon, AIChE J. 21, 735 (1976)
- 77 J.M. Prausnitz, Eckert, Orye, O'Connel: Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1967
- 78 J.M. Prausnitz, P.L. Chueh: Computer Calculations for High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1968
- 79 H. Renon, Fluid Phase Equil. 2, 101 (1978)
- 80 R.C. Reid, T.K. Sherwood, J.M. Prausnitz: The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York 1977
- 81 G.J.F. Breedveld, J.M. Prausnitz, AIChE J. 19, 783 (1973)
- 82 P.H. van Konynenburg, Dissertation, University of California, Los Angeles 1968
- 83 U. Deiters, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1976
- 84 U. Deiters, G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1316 (1976)
- 85 D. Zudkevitch, J. Joffe, AIChE J. 16, 112 (1970)
- 86 D. Zudkevitch, J. Joffe, G.M. Schroeder, AIChE J. 16, 496 (1970)
- 87 S. Peter, H. Wenzel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 331 (1972)
- 88 H. Wenzel, S. Peter, Chemie-Ing.-Techn. 43, 15 (1971)
- 89 C. Hoheisel, U. Deiters, Mol. Phys. 37, 95 (1979)

- 90 K.E. Gubbins, C.H. Twu, Chem. Eng. Sci. 33, 863 (1978)
- 91 R.L. Scott, J. Chem. Phys. 25, 193 (1956)
- 92 T.W. Leland, J.S. Rowlinson, G.A. Sather, Trans. Faraday Soc. 64, 1447 (1968)
- 93 C.P. Hicks, J. C. S. Faraday Trans. II 72, 423 (1976)
- 94 R. Haase: Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag, Berlin 1956
- 95 J.L. Lebowitz, Physical Rev. A 133, 895 (1964)
- 96 N.S. Snider, T.M. Herrington, J. Chem. Phys. 47, 2248 (1967)
- 97 E.A. Guggenheim: Mixtures, Clarendon Press, Oxford 1952
- 98 A.J.B. Cruickshank in P.T. Landsberg (edit.): Problems in Thermodynamics and Statistical Physics, Pion Ltd., London 1971
- 99 F. Kohler, Monatsh. Chem. 88, 857 (1957)
- 100 A. Kreglewski: Mixtures of Fluids, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University 1973
- 101 H.L. Kramer, D.R. Herschbach, J. Chem. Phys. 53, 2792 (1970)
- 102 R. Paas, K.H. Peter, G.M. Schneider, J. Chem. Thermodyn. 8, 731 (1976)
- 103 Y.H. Ma, J.P. Kohn, J. Chem. Eng. Data 9, 3 (1964)
- 104 Z. Alwani, G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1310 (1976)
- 105 N.J. Trappeniers, J.A. Schouten, Physica 73, 546 (1974)
- 106 J. de Swaan Arons, G.A.M. Diepen, J. Chem. Phys. 44, (1966)
- 107 G.M. Schneider, Adv. Chem. Phys. 17, 1 (1970)
- 108 G.M. Schneider, Z. Alwani, E. Horvath, E.U. Franck, Chem.-Ing.-Techn. 39, 649 (1967)

- 109 C.P. Hicks, C.L. Young, Chem. Rev. 75, 119 (1975)
- 110 H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, Ind. Eng. Chem. 43, 976 (1951)
- 111 J.C.G. Calado, A.F. Kozdon, P.J. Morris, M. Nunes da Ponte, L.A.K. Staveley, L.A. Woolf, J. C. S. Faraday Trans. I 71, 1372 (1975)
- 112 H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, J. Chem. Eng. Data 1, 29 (1956)
- 113 J.A. Bierlein, W.B. Kay, Ind. Eng. Chem. 45, 618 (1953)
- 114 H. Kalra, D.B. Robinson, T.R. Krishnan, J. Chem. Eng. Data 22, 85 (1977)
- 115 W.B. Kay, D.B. Brice, Ind. Eng. Chem. 45, 615 (1953)
- 116 G.J. Besserer, D.B. Robinson, J. Chem. Eng. Data 18, 416 (1973)

5.8.2. Mathematik

- 117 H. Margenau, G.M. Murphy: Die Mathematik für Physik und Chemie, Harri Deutsch, Frankfurt 1967
- 118 R. Zurmühl: Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1965
- 119 G. Jordan-Engeln, F. Reutter: Numerische Mathematik für Ingenieure, Bibliographisches Institut (Bd. 104, 106), Mannheim 1973
- 120 P. Henrici: Elemente der numerischen Analysis, Bibliographisches Institut (Bd. 551), Mannheim 1972
- 121 A.M. Ostrowski: Solution of Equations and of Systems of Equations, Academic Press, London 1966

Bei Herrn Prof. Dr. G. M. Schneider bedanke ich mich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit sowie für viele Anregungen und Hinweise, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. G. H. Findenegg und Herrn Prof. Dr. F. Kohler gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats.

Nicht zuletzt danke ich allen Institutsangehörigen, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben, darunter besonders Herrn Dipl.-Chem. P. Jeschke für das Überlassen von Meßdaten und anregende Diskussionen.

Lebenslauf

Ulrich Deiters

5. 2. 1953	in Paderborn geboren Vater: Bonifatius Deiters Mutter: Margret Deiters, geb. Potthast
1959 - 1963	Besuch der Grundschule in Essen
1963 - 1971	Besuch des Carl Humann-Gymnasiums in Essen
17. 5. 1971	Abitur
WS 1971/72	Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
29. 3. 1976	Diplomarbeit: "Modellrechnungen und spektroskopische Untersuchungen an Fluid-Phasengleichgewichten in Mischsystemen unter hohen Drücken"
ab Mai 1976	Doktorarbeit
ab 1. 9. 1978	Wiss. Assistent (m.d.V.b.) am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
seit September 1979	verheiratet

Offsetdruck
GmbH & Co. KG.

86 Bamberg Hohe-Kreuz-Str 9b

M. SCHADEL

• Tel. 0951/54414 • 58461 •